



Universidade de Aveiro Departamento de Geociências
2012

**Natividade
Conceição Faria
Veiga**

**Metais pesados (Co, Cr e Ni) em solos e
plantas em Vinhais-Bragança**



**Natividade
Conceição Faria
Veiga**

**Metais pesados (Co, Cr, Ni) em solos e
plantas em Vinhais-Bragança**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Geomateriais e Recursos Geológicos (Universidade Aveiro/Universidade Porto), realizada sob a orientação científica do Doutor Eduardo Anselmo Ferreira da Silva, Professor Catedrático do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro e da Doutora Maria Manuela da Silva Inácio, Investigadora Auxiliar da Unidade de Investigação GeoBioTec - Geobiociências, Geotecnologias e Geoengenharias da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho à minha família...

E a todos que tornaram este trabalho possível de se realizar.

“A vida é um movimento de assimilação progredindo sem cessar. No seu caminho suprime todos os obstáculos, assimilando-os. A sua essência é a criação contínua de desejos e de ideias.”

Em a “Carta” de Muhammad Iqbal

O júri

presidente

Prof. Doutor Fernando Ernesto Rocha de Almeida
professor associado da Universidade Aveiro

Prof. Doutora Maria Orquídea Teixeira Neves
professor auxiliar do Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa

Prof. Doutor Eduardo Anselmo Ferreira da Silva
professor catedrático da Universidade de Aveiro (Orientador)

Prof. ^a Doutor Jorge Manuel Espinha Marques
professor auxiliar da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Prof. ^a Doutora Maria Manuela da Silva Inácio
investigadora auxiliar da Universidade de Aveiro (co-orientadora)

agradecimentos

O caminho que percorri até aqui não seria possível sem a ajuda incansável da família principalmente da minha mãe, pai e irmão que sempre me apoiaram e incentivaram na minha formação profissional e pessoal. A restante família também foi importante para a minha formação mostrando-se sempre curiosa e interessada com a minha caminhada.

Ao longo destes 6 anos na Universidade de Aveiro fui formando uma “família universitária” que se tornou muito importante, das quais destaco entre outros a madrinha, tia, afilhados, primas, sobrinhas e as “BGecas”. A todos os meus amigos e colegas que me ajudam no laboratório entre eles a Carina, Carla, Susana, Fabinho, Daniel e Willy deixo também uma palavra de agradecimento.

Aos orientadores Professor Eduardo Anselmo Ferreira da Silva e Professora Maria Manuela da Silva Inácio pela oportunidade de trabalhar e abarcar num tema que no início se revelou um pouco desconhecido mas que ao longo deste caminho se mostrou muito interessante e motivador e que ainda tem muito a descobrir. Também gostaria de lembrar a importância dos professores extraordinários do Departamento de Geociências que sempre se preocuparam com os seus alunos e também do pessoal não docente nas pessoas do Sr. Graça e das meninas do Departamento (Paula e Cristina) que sempre se mostraram disponíveis.

A eles e a todos os outras não mencionadas mas que fazem parte da minha vida um muito obrigado pela paciência, pelas alegrias e tristezas, pela aprendizagem, pelas dúvidas e certezas, pelo companheirismo e aventura que me proporcionaram que fazem de mim a pessoa que sou hoje.

palavras-chave

Bragança-Vinhais; Rochas máficas e ultramáficas; Metais pesados; Solos; Plantas aromáticas e medicinais (PAM); Sistema solo-planta (CAB, CBA e FT).

resumo

Metais pesados ocorrem na natureza e a exposição ambiental a estes é de elevada importância pois existe uma associação entre a exposição e os efeitos adversos na saúde humana.

Este trabalho realizou-se no Nordeste de Portugal na região de Bragança-Vinhais caracterizada pela presença de rochas máficas e ultramáficas. O objetivo deste estudo é caracterizar geoquimicamente os solos e algumas plantas aromáticas e medicinais (PAM) endémicas, estabelecer uma comparação entre os teores apresentados em cada espécie de plantas e averiguar o comportamento desta espécie na presença de metais pesados.

Foram colhidas 18 amostras de solo e 36 amostras de plantas aromáticas (14 *Lavandula stoechas* L., 10 *Thymus mastichina* L. e 12 *Cistus ladanifer* L.) e analisados alguns metais pesados. As amostras de solos foram recolhidas de solos “naturais” principalmente em zonas florestais, excepto 4 amostras que foram colhidas em solos agrícolas. Os solos são essencialmente leptosolos e cambisolos. As PAM amostradas encontravam-se naturalmente no solo da área em estudo e foram posteriormente separadas nas suas diferentes componentes (flor, folha, caule e raízes quando existentes). Todas as amostras foram analisadas por ICP-MS.

Foram estudados mais aprofundadamente três metais pesados (Co, Cr e Ni) nos solos e plantas. Nos solos o intervalo de valores presente foi: Co 14-149 mg kg⁻¹, Cr 16-491 mg kg⁻¹ e Ni 23-944 mg kg⁻¹. Estas concentrações são por vezes superiores ao teores nacionais ou à média mundial e em alguns casos superiores aos valores de intervenção holandeses (ou limites de qualidade do solos canadiano). Relativamente às plantas estudadas verificou-se que na espécie *Lavandula stoechas* L. as concentrações mais elevadas encontram-se nas folhas com 16 mg kg⁻¹ para Co, 86 mg kg⁻¹ para Cr e 136 mg kg⁻¹ para Ni. As raízes destas apresentam concentrações por vezes superiores mas sempre dentro do mesmo intervalo de valores. Na espécie *Thymus mastichina* L. as concentrações nas folhas foram de 16 mg kg⁻¹ para Co, 90 mg kg⁻¹ para Cr e 117 mg kg⁻¹ for Ni. As raízes apresentam sempre concentrações inferiores às das folhas. Na espécie *Cistus ladanifer* L. as concentrações nas folhas foram 8 mg kg⁻¹ para Co, 42 mg kg⁻¹ para Cr e 59 mg kg⁻¹ para Ni, com as raízes a apresentarem concentrações sempre superiores mas dentro da mesma gama de valores. As concentrações de Cr e Ni nestas plantas são por vezes superiores aos níveis considerados como tóxicos ou excessivos (5-30 mg kg⁻¹ e 10-100mg kg⁻¹, designadamente).

Para um melhor entendimento das possibilidades destas plantas serem utilizadas em fitorremediação e/ou fitoextração em solos contaminados procedeu-se ao cálculo de CAB (coeficiente de absorção biológica), CBA (coeficiente de bioacumulação) e FT (fator de translocação). O *Thymus mastichina* L. (tomilho) demonstra potencialidades para estudos de fitorremediação em solos contaminados de Cr e Ni, pois apresenta FT muitos elevados (máximos 10.7 e 7.8, respetivamente). Em relação ao Co, apesar das baixas concentrações, a *Cistus ladanifer* L. (esteva) demonstrou idêntica potencialidade já que apresenta valores de CBA e FT elevados. Tendo em consideração que o estudo incide sobre plantas aromáticas e medicinais (PAMs) podemos considerar que estas apresentam vantagem acrescida pelo seu interesse económico no uso em perfumaria, culinária, e farmacologia, entre outros.

keywords

Bragança-Vinhais; Mafic and ultramafic Rocks; Heavy metals; Soils; Aromatic and Medicinal Plants (MAP); soil-plant system (BAC, BAC and TF).

abstract

Heavy metals occur in nature and environmental exposure to these is of high importance since there is an association between exposure and adverse effects on human health.

This work was performed in the Northeast region of Portugal, Bragança-Vinhais where can find mafic and ultramafic rocks. The basis of this study is to evaluate the levels of some heavy metals in soil and medicinal and aromatic natural plants (MANP) that occur in the study area, better understand its distribution, compare the levels shown by each species of plant and ascertain the soil-plant system.

A total of 18 soil samples and 36 samples of plant (*Lavandula stoechas* L.-14, *Thymus mastichina* L.-10 and *Cistus ladanifer* L.-12) were collected in the region of Bragança-Vinhais. Soil samples were collected especially in forests, except for four samples that were collected in agricultural soils. These soils are classified essentially as leptosolos and cambisolos. The MANP sampled were naturally in the soil in the study area and were later separated into its various components (flower, leaf, stem and roots when they exist). All samples were analyzed by ICP-MS.

We studied three heavy metals (Co, Cr and Ni) in soil and plants. In soils the range of concentration values present was: 14-149 Co in mg kg^{-1} , Cr 16-491 in mg kg^{-1} and Ni 23-944 in mg kg^{-1} . These concentrations are sometimes higher than the national levels or the world average and in some cases exceed the Dutch intervention values (or/also Canadian soil quality guidelines). The plants results shows that *Lavandula stoechas* L. was higher concentrations (mg kg^{-1}) of Co, Cr and Ni in the leaves (16 in mg kg^{-1} Co, 86 in mg kg^{-1} Cr and 136 in mg kg^{-1} Ni). The roots present sometimes higher concentrations but always the same level. In *Thymus mastichina* L. the concentrations in the leaves were for 16 mg kg^{-1} Co, 90 mg kg^{-1} Cr and 117 mg kg^{-1} Ni. The roots always have lower concentrations than the sheets. In *Cistus ladanifer* L. the highest concentrations are observed in the leaves (8 mg kg^{-1} Co, 42 mg kg^{-1} Cr and 59 mg kg^{-1} Ni). The roots contents are also higher and at the same level. The Cr and Ni concentrations in plants are sometimes considered toxic or excessive. For a better understanding of the possibilities of these plants been used in phytoremediation and / or phytoextraction in soils contaminated the BAC (biological absorption coefficient), BAC (Bioaccumulation coefficient) and TF (translocation factor) were calculated. The *Thymus* L. *mastichina* (thyme) may be used studies in phytoremediation of Cr and Ni contaminated soils, because it showed high TF (10.7 and 7.8, respectively) values. Regarding Co, despite low concentrations, *Cistus ladanifer* L. (*Cistus*) showed high BAC and TF and according the literature could be used also in phytoremediation. Considering that this study focus essentially in aromatic and medicinal plants (AMPs) the author considers that they have additional economic interest in the use in perfumery, cooking, and pharmacology.

Índice

Índice	i
Índice de figuras	iii
Índice de tabelas	vii
Capítulo 1 – Introdução	1
1.1. Solo	2
1.2. Plantas	3
1.3. Sistema solo-planta	4
1.4. Objetivos de estudo	5
Capítulo 2 – Características dos elementos químicos em estudo	7
2.1. Cobalto	7
2.2. Crómio	10
2.3. Níquel	13
Capítulo 3 – Caracterização da zona de estudo	17
3.1. Enquadramento geológico	17
3.1.1. Zona Galiza-Trás-os-Montes (ZGTM)	18
3.1.1.1. Complexo parautoctone	20
3.1.1.2. Complexo autóctone	20
3.1.1.3. Complexo Alóctone	22
Complexo Alóctone Inferior (CAI)	22
Complexo Ofiolítico (CO)	23
Complexo Alóctone Superior (CAS)	24
3.2. Recursos Minerais	25
3.3. Pedologia	27
3.3.1. Cambissolos	28
3.3.2. Leptossolos	30
Capítulo 4 – Amostragem e Métodos	33
4.1. Amostragem de solo e plantas	33
4.1.1. Espécies aromáticas selecionadas neste estudo	34
4.1.1.1. <i>Lavandula stoechas</i> L. (nome vulgar - alfazema)	35
4.1.1.2. <i>Thymus mastichina</i> L. (nome vulgar – tomilho)	36
4.1.1.3. <i>Cistus Ladanifer</i> L. (nome vulgar – esteva)	37
4.2. Preparação física das amostras de solo e plantas	39
4.2.1. Amostras de Solo	39
4.2.2. Amostras de Plantas	39
4.3. Análise química das amostras de solo e plantas	41
4.3.1. Amostras de solo	42
4.3.1.1. Análise química	42
4.3.1.2. Determinação do pH	42
4.3.1.3. Determinação do teor de matéria orgânica	43
4.3.1.4. Preparação e análise mineralógica das amostras	43
4.3.2. Amostras de Plantas	45
4.4. Determinação da cor	45
4.5. Controlo de qualidade analítica	46
Capítulo 5 – Caracterização geoquímica e mineralógica das amostras de solo	47
5.1. Caracterização geoquímica das amostras	47
5.1.1. Distribuição das concentrações de Co, Cr, Ni e Mg nas amostras	53
5.2. Caracterização mineralógica das amostras	56

5.3. Síntese interpretativa	60
Capítulo 6 – Caracterização geoquímica das amostras de plantas	63
6.1. <i>Lavandula stoechas</i> L. (Alfazema)	65
6.1.1. Concentrações totais de Co, Cr e Ni na espécie <i>Lavandula stoechas</i> L. (alfazema)	66
6.1.2. Distribuição de Co, Cr e Ni nas diferentes componentes da espécie <i>Lavandula stoechas</i> L.	69
6.2. <i>Thymus mastichina</i> L. (Tomilho)	73
6.2.1. Concentrações totais de Co, Cr e Ni na espécie <i>Thymus mastichina</i> L. (tomilho)	74
6.2.2. Distribuição de Co, Cr e Ni nas diferentes componentes da espécie da espécie <i>Thymus mastichina</i>	78
6.3. <i>Cistus Ladanifer</i> L. (esteva)	81
6.3.1. Concentrações totais de Co, Cr e Ni na espécie <i>Cistus Ladanifer</i> L. (esteva)	82
6.3.2. Distribuição de Co, Cr e Ni nas diferentes componentes da espécie <i>Cistus Ladanifer</i> L. (esteva)	85
6.4. Síntese interpretativa	88
Capítulo 7 – Sistema solo-planta para os elementos Co, Cr e Ni	93
7.1. Concentração no solo versus concentração na planta	93
7.2. Coeficiente de Absorção Biológica (CAB)	101
7.3. Coeficiente de bioacumulação (CBA)	102
7.4. Fator de translocação (FT)	105
7.5. Síntese interpretativa	107
Conclusões e desenvolvimentos futuros	111
Referências bibliográficas	115
Anexos	121

Índice de Figuras

Figura 1.1 – Padrões de acumulação de metais e metalóides em plantas, em função da sua disponibilidade no solo: a - acumulador; i - indicador; r - rejeitador ou excludor (modificado de Markert & Friese, 2000).	4
Figura 2.1 – Estrutura química da vitamina B12.	9
Figura 2.2 – Modelo de "absorção-redução".	12
Figura 3.1 – Estruturas tectónicas presentes na Península Ibérica: 1 - bacias; 2 - formações das extremidades e cadeias em Espanha; 3 - cadeia Alpina; 4 – soco varisco.	17
Figura 3.2 – Zonalidade do Maciço Hespérico segundo Farias et al. (1987).	18
Figura 3.3 – Carta geológica e corte estruturais da zona nordeste de Portugal.	19
Figura 3.4 – Enquadramento dos diferentes complexos no nordeste transmontano.	20
Figura 3.5 – Localização dos locais em prospeção e pesquisa de depósitos minerais (a) e das concessões mineiras (b) à data de 12 de Abril de 2012 segundo a DGEG (informação disponibilizada pela em http://www.dgeg.pt/).	25
Figura 3.6 – (a) Carta de Solos de Portugal (Inácio Ferreira (2004) adaptada da carta proposta por Cardoso et al., 1971); (b) Carta de solos da região de Bragança-Vinhais (extraída da carta de solos na escala 1:1000000 de Cardoso et al., 1971). As manchas 64, 73 e 80 têm como Grupo de Solo dominantes os Cambissolos e as manchas 24, 27 e 31 os Leptossolos.	28
Figura 3.7 – Alguns aspetos dos Cambissolos encontrados na zona de estudo (Bragança-Vinhais).	29
Figura 3.8 – Alguns aspetos dos Leptossolos encontrados na zona de estudo (Bragança-Vinhais).	30
Figura 4.1 – (a) Imagem do <i>Google Earth</i> da área em estudo com a indicação dos locais de amostragem; (b) Sobreposição dos locais de amostragem com o enquadramento geológico - Carta Geológica de Portugal 1:500000. (legenda definida com base nos dados disponibilizados no site http://geoportal.lneg.pt/geoportal/mapas/index.html).	33
Figura 4.2 – <i>Lavandula stoechas</i> L. (foto retirada de http://www.dempseys.org.uk/creteflora.htm).	35
Figura 4.3 – <i>Thymus mastichina</i> L. (http://www.flora-on.pt/index.php?q=thymus+masticina).	37
Figura 4.4 – <i>Cistus Ladanifer</i> L. (http://naturdata.com/Cistus-ladanifer-18367.htm).	38
Figura 4.5 – (a) Equipamento de moagem utilizada para moer os solos e (b) conjunto de amostras de solo moídas e identificadas para envio para laboratório creditado para respectiva análise química.	39
Figura 4.6 – (a) Sacos contendo as amostras recolhidas em campo; (b) amostra de <i>Cistus ladanifer</i> L. após lavagem e separação nas suas diferentes componentes (flor, folha, caule, raiz).	40
Figura 4.7 – (a) Diferentes componentes (flor, folha, caule, raiz) da amostra de <i>Lavandula stoechas</i> L. após secagem e separação nas suas diferentes componentes (flor, folha, caule, raiz; (b) foto mostrando as amostras de plantas individualizadas nas suas componentes para envio para análise (nas figuras apresenta-se a título de exemplo uma amostra folhas e flores de <i>Lavandula stoechas</i> L. e <i>Thymus mastichina</i> L. (NVP-12).	40
Figura 4.8 – (a) moinho de café utilizado para moer as plantas e para as amostras mais duras utilizou-se um moinho de ágata (b); (c) Rede de 80 mesh; (d) a figura exemplifica o aspeto final de uma amostra após moagem e peneiramento (exemplo: amostra NVP-10 ES-Raiz).	41
Figura 4.9 – (a) amostras de solo em água desionizada e (b) potenciómetro utilizado para a determinação do pH.	42
Figura 4.10 – Difração de raio X segundo Bragg.	44
Figura 5.1 – Representação em diagramas "Boxplot" das concentrações dos elementos maiores e vestigiais em amostras de solo.	48
Figura 5.2 – Resultados da Classificação hierárquica em (a) Modo R (variáveis) e (b) Modo Q (indivíduos). A codificação na figura refere-se a: MP – metaperidotitos; GM – granulitos máficos; ANF – anfíbolitos; GB – gnaisses de Bragança; ARN – arenitos, calcoxistos e xistos negros; QF – quartzofilitos e xistos verdes.	49
Figura 5.3 – Distribuição espacial das concentrações dos elementos maiores nos solos (valores em %).	51
Figura 5.4 – Distribuição espacial das concentrações dos elementos vestigiais nos solos (valores em mg kg ⁻¹).	52
Figura 5.5 – Cartografia pontual das concentrações de Co nas amostras de solos (valores sobrepostos sobre a geologia da área em estudo).	55

Figura 5.6 – Cartografia pontual das concentrações de Cr nas amostras de solos (valores sobrepostos sobre a geologia da área em estudo).	55
Figura 5.7 – Cartografia pontual das concentrações de Ni nas amostras de solos (valores sobrepostos sobre a geologia da área em estudo).	56
Figura 5.8 – Difrátograma tipo representando o conjunto 1 (exemplificado pela amostra NVS-1).	57
Figura 5.9 – Difrátograma tipo representando o conjunto 1 (exemplificado pela amostra NVS-1) da fração argilosa natural.	57
Figura 5.10 – Difrátograma tipo representando o conjunto 1 (exemplificado pela amostra NVS-1) da fração argilosa em etilenoglicol.	57
Figura 5.11 – Difrátograma tipo representando o conjunto 1 (exemplificado pela amostra NVS-1) da fração argilosa após tratamento a 500 °C, respetivamente.	58
Figura 5.12 – Difrátograma tipo representando o conjunto 2 (exemplificado pela amostra NVS-11).	58
Figura 5.13 – Difrátograma tipo representando o conjunto 2 (exemplificado pela amostra NVS-11) da fração argilosa natural, em etilenoglicol e a 500°C, respetivamente.	59
Figura 5.14 – Difrátograma tipo representando o conjunto 2 (exemplificado pela amostra NVS-11) da fração argilosa natural, em etilenoglicol e a 500°C, respetivamente.	59
Figura 5.15 – Difrátograma tipo representando o conjunto 2 (exemplificado pela amostra NVS-11) da fração argilosa natural, em etilenoglicol e a 500°C, respetivamente.	60
Figura 6.1 – Resultados da Classificação hierárquica em (a) Modo R (variáveis) e (b) Modo Q (indivíduos). A codificação na figura refere-se a: AL (<i>Lavandula stoechas</i> L. - alfazema), TO (<i>Thymus mastichina</i> L. - tomilho) e ES (<i>Cistus Ladanifer</i> L. - esteva).	64
Figura 6.2 – Representação em diagramas “Boxplot “das concentrações dos elementos maiores e vestigiais em amostras de <i>Lavandula stoechas</i> L. (alfazema).	65
Figura 6.3 – Concentrações de Co, Cr e Ni presentes nas amostras da espécie <i>Lavandula stoechas</i> L. (alfazema).	66
Figura 6.4 – Cartografia pontual das concentrações de Co nas amostras espécie <i>Lavandula stoechas</i> L. (alfazema) (valores sobrepostos sobre a geologia da área em estudo).	67
Figura 6.5 – Cartografia pontual das concentrações de Cr nas amostras espécie <i>Lavandula stoechas</i> L. (alfazema) (valores sobrepostos sobre a geologia da área em estudo).	67
Figura 6.6 – Cartografia pontual das concentrações de Ni nas amostras espécie <i>Lavandula stoechas</i> L. (alfazema) (valores sobrepostos sobre a geologia da área em estudo).	68
Figura 6.7 – Distribuição das concentrações de Co nas diferentes componentes (flor, folha, caule e raiz) das amostras da espécie <i>Lavandula stoechas</i> L. (alfazema) em estudo.	72
Figura 6.8 – Distribuição das concentrações de Cr nas diferentes componentes (flor, folha, caule e raiz) das amostras da espécie <i>Lavandula stoechas</i> L. (alfazema) em estudo.	72
Figura 6.9 – Distribuição das concentrações de Ni nas diferentes componentes (flor, folha, caule e raiz) das amostras da espécie <i>Lavandula stoechas</i> L. (alfazema) em estudo.	73
Figura 6.10 – Representação em diagramas de extremos e quartis (“Boxplot “) das concentrações dos elementos maiores e vestigiais em amostras de <i>Thymus mastichina</i> L. (tomilho).	74
Figura 6.11 – Concentrações de Co, Cr e Ni presentes nas amostras da espécie <i>Thymus mastichina</i> L. (tomilho).	75
Figura 6.12 – Cartografia pontual das concentrações de Co nas amostras da espécie <i>Thymus mastichina</i> L. (tomilho) (valores sobrepostos sobre a geologia da área em estudo).	75
Figura 6.13 – Cartografia pontual das concentrações de Cr nas amostras da espécie <i>Thymus mastichina</i> L. (tomilho) (valores sobrepostos sobre a geologia da área em estudo).	76
Figura 6.14 – Cartografia pontual das concentrações de Ni nas amostras da espécie <i>Thymus mastichina</i> L. (tomilho) (valores sobrepostos sobre a geologia da área em estudo).	76
Figura 6.15 – Distribuição das concentrações de Co nas diferentes componentes (flor, folha, caule e raiz) das amostras da espécie <i>Thymus mastichina</i> L. (tomilho) em estudo.	80
Figura 6.16 – Distribuição das concentrações de Co, Cr nas diferentes componentes (flor, folha, caule e raiz) das amostras da espécie <i>Thymus mastichina</i> L. (tomilho) em estudo.	80
Figura 6.17 – Distribuição das concentrações de Ni nas diferentes componentes (flor, folha, caule e raiz) das amostras da espécie <i>Thymus mastichina</i> L. (tomilho) em estudo.	81
Figura 6.18 – Representação em diagramas de extremos e quartis das concentrações dos elementos maiores e vestigiais em amostras de <i>Cistus ladanifer</i> L. (esteva).	82

Figura 6.19 – Concentrações de Co, Cr e Ni presentes nas amostras na espécie <i>Cistus Ladanifer</i> L. (esteva).	84
Figura 6.20 – Cartografia pontual das concentrações de Co, Cr e Ni nas amostras da espécie <i>Cistus ladanifer</i> L. (esteva) (valores sobrepostos sobre a geologia da área em estudo).	84
Figura 6.21 – Cartografia pontual das concentrações de Cr nas amostras da espécie <i>Cistus ladanifer</i> L. (esteva) (valores sobrepostos sobre a geologia da área em estudo).	85
Figura 6.22 – Cartografia pontual das concentrações de Ni nas amostras da espécie <i>Cistus ladanifer</i> L. (esteva) (valores sobrepostos sobre a geologia da área em estudo).	85
Figura 6.23 – Distribuição das concentrações de Co nas diferentes componentes (flor, folha, caule e raiz) das amostras da espécie <i>Cistus ladanifer</i> L. (esteva).	87
Figura 6.24 – Distribuição das concentrações de Cr nas diferentes componentes (flor, folha, caule e raiz) das amostras da espécie <i>Cistus ladanifer</i> L. (esteva).	87
Figura 6.25 – Distribuição das concentrações de Ni nas diferentes componentes (flor, folha, caule e raiz) das amostras da espécie <i>Cistus ladanifer</i> L. (esteva).	88
Figura 6.26 – Comparação das concentrações de Co, Cr e Ni nas três espécies estudadas [AL- <i>Lavandula stoechas</i> L. (alfazema), TO - <i>Thymus mastichina</i> L., ES - <i>Cistus ladanifer</i> L. (esteva)].	89
Figura 6.27 – Comparação das concentrações de Co, Cr e Ni nas flores das três espécies estudadas [AL- <i>Lavandula stoechas</i> L. (alfazema), TO - <i>Thymus mastichina</i> L., ES - <i>Cistus ladanifer</i> L. (esteva)].	90
Figura 6.28 – Comparação das concentrações de Co, Cr e Ni nas folhas das três espécies estudadas [AL- <i>Lavandula stoechas</i> L. (alfazema), TO - <i>Thymus mastichina</i> L., ES - <i>Cistus ladanifer</i> L. (esteva)].	90
Figura 6.29 – Comparação das concentrações de Co, Cr e Ni nos caules das três espécies estudadas [AL- <i>Lavandula stoechas</i> L. (alfazema), TO - <i>Thymus mastichina</i> L., ES - <i>Cistus ladanifer</i> L. (esteva)].	91
Figura 6.30 – Comparação das concentrações de Co, Cr e Ni nas raízes das três espécies estudadas [AL- <i>Lavandula stoechas</i> L. (alfazema), TO - <i>Thymus mastichina</i> L., ES - <i>Cistus ladanifer</i> L. (esteva)].	91
Figura 7.1 – Correlação entre as concentrações de Co, Cr e Ni das plantas e as respectivas concentrações nas amostras de solo (Zona a cinzento indica o intervalo considerado como tóxico ou excessivo por Kabata-Pendias, 2001).	93
Figura 7.2 – Correlação entre as concentrações Al, Fe e Mg das plantas e as respectivas concentrações nas amostras de solo.	94
Figura 7.3 – Correlação entre as concentrações de Co, Cr e Ni nas diferentes componentes da espécie <i>Lavandula stoechas</i> L. (alfazema) e nas respectivas amostras de solo (Zona a cinzento indica o intervalo considerado como tóxico ou excessivo por Kabata-Pendias, 2001).	95
Figura 7.4 – Correlação entre as concentrações de Al, Fe e Mg nas diferentes componentes da espécie <i>Lavandula stoechas</i> L. (alfazema) e nas respectivas amostras de solo.	96
Figura 7.5 – Correlação entre as concentrações de Co, Cr e Ni na espécie <i>Thymus mastichina</i> L. (tomilho) e nas respectivas amostras de solo (Zona a cinzento indica o intervalo considerado como tóxico ou excessivo por Kabata-Pendias, 2001).	97
Figura 7.6 – Correlação entre as concentrações de Al, Fe e Mg nas diferentes componentes da espécie <i>Thymus mastichina</i> L. (tomilho) e nas respectivas amostras de solo.	98
Figura 7.7 – Correlação entre as concentrações de Co, Cr e Ni na espécie <i>Cistus ladanifer</i> L. (esteva) e nas respectivas amostras de solo (Zona a cinzento indica o intervalo considerado como tóxico ou excessivo por Kabata-Pendias, 2001).	99
Figura 7.8 – Correlação entre as concentrações de Al, Fe e Mg nas diferentes componentes da espécie <i>Cistus ladanifer</i> L. (esteva) e nas respectivas amostras de solo.	100

Índice de Quadros

Quadro 2.1 – Teores médios de Co em diferentes meios amostrais (dados extraídos de Alloway, 1995; Markert & Friese, 2000; Kim, Gibb & Howe, 2006).	8
Quadro 2.2 – Teores médio de Cr em diferentes meios amostrais (dados extraídos de Santos, 1995; Markert & Friese, 2000; Adriano, 2001; Shanker et al., 2005).	11
Quadro 2.3 – Teores médios de Ni em diferentes meios amostrais (dados extraídos de WHO, 1991; Alloway, 1995; Markert & Friese, 2000; Selinus, 2005).	15
Quadro 2.4 – Reações enzimáticas que necessitam de Ni para ocorrer (Selinus, 2005; JBC, 2012).	15
Quadro 3.1 – Concessões mineiras no distrito de Bragança (informação disponibilizada pela DGEG em http://www.dgeg.pt/).	26
Quadro 3.2 – Prospeção e pesquisa no distrito de Bragança (informação disponibilizada pela DGEG em http://www.dgeg.pt/).	26
Quadro 3.3 – Valores tabelados para os solos Portugueses (teores máximos em solos para a aplicação de lamas), Canadianos (limites da qualidade do solo para a proteção ambiental e saúde humana), Holandeses (valores de intervenção nos solos) e Bascos (a - valores indicativos de prevenção e correção de contaminações de solos e b – valores de proteção da saúde humana, em solos).	31
Quadro 4.1 – Apresenta a correspondência entre os locais de amostragem e a respectiva litologia.	34
Quadro 4.2 – Cores observadas nas amostras de solos e respectiva classificação de acordo com a escala de Munsell.	45
Quadro 5.1 – Média, mediana, mínimo, máximo, percentis (P_{10} , P_{25} , P_{75} , P_{90} e P_{95}) e desvio-padrão e os teores obtidos para os Cambisolos (CB) e Leptosolos (LP) portugueses.	47
Quadro 5.2 – Concentração de Co, Cr, Ni e Mg em amostras de solo da zona em estudo e respectivos valores de pH e de matéria orgânica (MO). Estatística descritiva dos diferentes parâmetros e os respectivos valores de referência (valor de fundo geoquímico, valor crítico e valor de intervenção).	53
Quadro 5.3 – Quadro resumo que apresenta os valores de média e mediana para os elementos Co, Cr e Ni.	60
Quadro 6.1 – Estatística univariada (mínimo, média, mediana, máximo e percentis) relativa às concentrações totais registadas na espécie <i>Lavandula stoechas</i> L. (alfazema).	63
Quadro 6.2 – Estatística univariada (mínimo, média, mediana, máximo e percentis e desvio padrão) relativa às concentrações totais registadas na espécie <i>Lavandula stoechas</i> L. (alfazema). (N= 14 amostras).	65
Quadro 6.3 – Teores de Co, Cr e Ni (Al, Fe, Mg) na espécie <i>Lavandula stoechas</i> L. (alfazema) e respectivos valores da média, mediana, percentis e os valores de referência, crítico e de toxicidade para os elementos em estudo.	68
Quadro 6.4 – Teores de Co, Cr, Ni, (Al, Fe, Mg) nas flores (FL) da espécie <i>Lavandula stoechas</i> L. (alfazema) e o respectivo peso seco (em g). Concentrações expressas em mg kg^{-1} excepto para Al, Fe e Mg em %.	70
Quadro 6.5 – Teores de Co, Cr, Ni, (Al, Fe, Mg,) nas folhas (FO) da espécie <i>Lavandula stoechas</i> L. (alfazema) e o respectivo peso seco (em g). Concentrações expressas em mg kg^{-1} excepto para Al, Fe e Mg em %.	70
Quadro 6.6 – Teores de Co, Cr, Ni, (Al, Fe, Mg,) nos caules (C) da espécie <i>Lavandula stoechas</i> L. (alfazema) e o respectivo peso seco (em g). Concentrações expressas em mg kg^{-1} excepto para Al, Fe e Mg em %.	70
Quadro 6.7 – Teores de Co, Cr, Ni, (Al, Fe, Mg,) nas raízes (R) da espécie <i>Lavandula stoechas</i> L. (alfazema) e o respectivo peso seco (em g). Concentrações expressas em mg kg^{-1} excepto para Al, Fe e Mg em %.	71
Quadro 6.8 – Média, mediana e percentis (P_{25} e P_{75}) dos teores (em mg kg^{-1}) de Ni, Co e Cr nas diferentes componentes.	71
Quadro 6.9 – Estatística univariada relativa às concentrações totais registadas (mínimo, média, mediana, máximo e percentis (P_{10} , P_{25} , P_{75} , P_{90} e P_{95})) na espécie <i>Thymus mastichina</i> L. (tomilho). (N=10 amostras).	73
Quadro 6.10 – Concentrações de Co, Cr e Ni (Al, Fe, Mg,) na espécie <i>Thymus mastichina</i> L. (tomilho) e respectivos valores da média, mediana e percentis e os valores de referência, crítico e de toxicidade para os elementos em estudo.	77

Quadro 6.11 – Teores de Co, Cr, Ni (Al, Fe, Mg) nas flores (FL) da espécie <i>Thymus mastichina</i> L. (tomilho) e o respectivo peso seco (em g). Valores expressos em mg kg ⁻¹ excepto para Al, Fe e Mg em %.	78
Quadro 6.12 – Teores de Cr, Ni, Co (Al, Fe, Mg) nas folhas (FO) da espécie <i>Thymus mastichina</i> L. (tomilho) e o respectivo peso seco (em g). Valores expressos em mg kg ⁻¹ excepto para Al, Fe e Mg em %.	78
Quadro 6.13 – Teores de Cr, Ni, Co (Al, Fe, Mg) nos caules (C) da espécie <i>Thymus mastichina</i> L. (tomilho) e o respectivo peso seco (em g). Valores expressos em mg kg ⁻¹ excepto para Al, Fe e Mg em %.	78
Quadro 6.14 – Teores de Cr, Ni, Co (Al, Fe, Mg) nas raízes (R) da espécie <i>Thymus mastichina</i> L. (tomilho) e o respectivo peso seco (em g). Valores expressos em mg kg ⁻¹ excepto para Al, Fe e Mg em %.	79
Quadro 6.15 – Média, mediana, desvio-padrão e percentis (P ₂₅ e P ₇₅) dos teores (em mg kg ⁻¹) de Co, Cr e Ni nas diferentes componentes da espécie <i>Thymus mastichina</i> L. (tomilho).	79
Quadro 6.16 – Estatística univariada relativa às concentrações totais registadas (mínimo, media, mediana, máximo e percentis (P ₁₀ , P ₂₅ , P ₇₅ , P ₉₀ e P ₉₅) na espécie <i>Cistus ladanifer</i> L. (esteva).	81
Quadro 6.17 – Concentrações de Co, Cr, Ni (Al, Fe, Mg) na espécie <i>Cistus ladanifer</i> L. (esteva) e respectivos valores da média, mediana e percentis e os valores de referência, crítico e de toxicidade para os elementos em estudo.	83
Quadro 6.18 – Teores de Co, Cr, Ni, (Al, Fe, Mg) nas flores (FL) da espécie <i>Cistus ladanifer</i> L. (esteva) e o respectivo peso seco (em g). Valores expressos em mg kg ⁻¹ excepto para Al, Fe e Mg em %.	85
Quadro 6.19 – Teores de Co, Cr, Ni, (Al, Fe, Mg) nas folhas (FO) da espécie <i>Cistus ladanifer</i> L. (esteva) e o respectivo peso seco (em g). Valores expressos em mg kg ⁻¹ excepto para Al, Fe e Mg em %.	86
Quadro 6.20 – Teores de Co, Cr, Ni, (Al, Fe, Mg) nos caules (C) da espécie <i>Cistus ladanifer</i> L. (esteva) e o respectivo peso seco (em g). Valores expressos em mg kg ⁻¹ excepto para Al, Fe e Mg em %.	86
Quadro 6.21 – Teores de Co, Cr, Ni, (Al, Fe, Mg) nas raízes (R) da espécie <i>Cistus ladanifer</i> L. (esteva) e o respectivo peso seco (em g). Valores expressos em mg kg ⁻¹ excepto para Al, Fe e Mg em %.	86
Quadro 6.22 – Média, mediana, desvio-padrão e percentis (P ₂₅ e P ₇₅) dos teores (em mg kg ⁻¹) de Co, Cr e Ni nas diferentes componentes da espécie <i>Cistus ladanifer</i> L. (esteva).	87
Quadro 6.23 – Quadro resumo.	88
Quadro 7.1 – Valores do Coeficiente de Absorção Biológica de Co, Cr e Ni nas amostras de plantas em estudo de acordo com a fórmula proposta por Fitz & Wenzel, 2002.	102
Quadro 7.2 – Coeficiente de Bioacumulação das amostras de <i>Lavandula stoechas</i> L. (Alfazema) para as suas diferentes componentes: flores (F _L), folha (F _O), caule (C) e raiz (R).	103
Quadro 7.3 – Coeficiente de Bioacumulação das amostras de <i>Thymus mastichina</i> L. (tomilho) para as suas diferentes componentes: flores (F _L), folha (F _O), caule (C) e raiz (R).	103
Quadro 7.4 – Coeficiente de Bioacumulação das amostras de <i>Cistus ladanifer</i> L. (esteva) para as suas diferentes componentes: flores (F _L), folha (F _O), caule (C) e raiz (R).	104
Quadro 7.5 – Valores do Fator de translocação nas amostras de plantas (parte aérea) em estudo de acordo com a fórmula proposta por Baker & Brooks (1989).	105
Quadro 7.6 – Valores do Fator de Translocação das amostras de <i>Lavandula stoechas</i> L. (Alfazema) para as suas diferentes componentes: flores (F _L), folha (F _O), caule (C) e raiz (R).	106
Quadro 7.7 – Valores do Fator de Translocação das amostras de <i>Cistus ladanifer</i> L. (esteva) para as suas diferentes componentes: flores (F _L), folha (F _O), caule (C) e raiz (R).	106
Quadro 7.8 – Valores do Fator de Translocação das amostras de <i>Thymus mastichina</i> L. (tomilho) para as suas diferentes componentes: flores (F _L), folha (F _O), caule (C) e raiz (R).	107
Quadro 7.9 – Quadro resumo para o elemento Co	108
Quadro 7.10 – Quadro resumo para o elemento Cr.	108
Quadro 7.10 – Quadro resumo para o elemento Ni.	108

Capítulo 1 – Introdução

Os elementos químicos estão divididos em três grandes grupos de acordo com a sua abundância nas rochas da crosta: (a) os maiores (exemplo: oxigénio, hidrogénio, carbono, cloro, magnésio, potássio, enxofre, nitrogénio, cálcio, fósforo, sódio) pois encontram-se na natureza em maiores quantidades e são expressos em percentagem (% - 10000 mg kg⁻¹), (b) os menores (exemplo: ferro, zinco, flúor, bromo, selénio) encontram-se em pequenas quantidades; (c) e os elementos vestigiais (exemplo: níquel, crómio, cobalto, manganês, mercúrio, cobre, cádmio, chumbo) que se apresentam na natureza com quantidades muito pequenas. Os elementos menores e vestigiais aparecem na natureza em pequeníssimas quantidades medidas em mg kg⁻¹ (parte por milhão) e por vezes em µg kg⁻¹ (parte por mil milhões).

As concentrações dos elementos químicos nas rochas variam com o tipo de rocha, ou seja, as rochas ácidas são mais ricas em Si, Ca, K e Na, enquanto, as rochas básicas e ultrabásicas são ricas em minerais ferromagnesianos, em Cu, Ni, Co, Fe, Mg e Mn entre outros (Selinus, 2005). No solo, os teores também são díspares, e esta variação depende de vários fatores tais como: o pH, o horizonte do solo, a percentagem de matéria orgânica, a natureza da rocha que dá origem ao solo, a textura do solo ou a percentagem de fração fina (argila) associada (Aubert & Pinta, 1977).

Alguns dos elementos químicos são considerados elementos essenciais, como micro ou macronutrientes, para os seres vivos pois este tem influência direta no metabolismo dos organismos e não podem ser substituídos por outros elementos (definição da bioquímica de elemento essencial) (Bargagli, 1998). Estes elementos são necessários no organismo, em pequenas ou grandes quantidades, participando nos diversos mecanismos, tais como na ativação e inativação de enzimas, na melhoria do funcionamento de proteínas e moléculas e na substituição de outros em outros processos metabólicos (Oliveira, 2007).

Alguns destes elementos essenciais à vida do ser humano, especialmente os metais e metalóides, podem também ser considerados tóxicos quando presentes em quantidades elevadas (Gomes e Silva, 1997). Contudo a presença de quantidades muito baixas destes elementos também pode provocar um défice que pode originar doenças (Carneiro, 1981; Selinus, 2005; Scarpelli, 2003).

A absorção destes elementos pelo organismo pode ocorrer por três meios: respiratório, gastrointestinal e pelo contacto com a pele. Pelo meio respiratório, a absorção depende das características das partículas tais como o tamanho, as propriedades aerodinâmicas, a solubilidade e a reatividade. As partículas de 1-10 µm entram na traqueia e brônquios sendo posteriormente removidas pela mucosa enquanto as partículas de 1-2,5 µm podem atingir os alvéolos e aí sedimentar ou sofrer difusão-absorção (Apostoli et al., 2006). No meio gastrointestinal a absorção dos elementos depende da sua solubilidade na água, nos fluidos gastrointestinais e das características químicas e físicas entre outros (Apostoli et al., 2006). A absorção dérmica depende da quantidade, da duração e da parte do corpo em contacto com as poeiras e consequente com o elemento químico sendo que esta depende da

especiação e reatividade do material em contacto com a pele (Apostoli et al., 2006).

Um elemento presente em grandes quantidades no ambiente pode ser tóxico, mas a sua toxicidade depende de vários fatores como a biodisponibilidade do elemento químico presente, pH, temperatura e a humidade do meio (Gomes & Silva, 1997; Oliveira, 2007) e a existência de um receptor conveniente.

Os elementos químicos podem-se encontrar dispersos nas rochas, atmosfera, água e solos e a partir destes entrar em contacto com as plantas e posteriormente com os animais e seres humanos. As plantas são fontes naturais de nutrientes importantes para os animais e o ser humano, uma vez que possuem compostos bioativos, tais como oxidantes, vitaminas, ácidos gordos e açúcares, (Fernandes, 2010) que são considerados a base para todas as formas de vida terrestre (Carvalho, 2006). Para entender melhor a ligação entre o solo e as plantas iremos abordar mais detalhadamente o sistema solo-planta.

1.1. Solo

Solo é a camada superficial e instável que pode ser descrita como um meio natural (onde crescem plantas) que se apresenta como se formou ou modificado, quando resulta da atividade humana (Botelho da Costa, 1995). É resultado da ação de agentes internos e externos sobre a crosta terrestre provocando modificações complexas nesta, como mistura de massas, deformação que posteriormente serão transformados. Os produtos de alteração das rochas da crosta terrestre são movidos e redistribuídos e seguidamente depositados, sofrendo aí outras transformações, como desintegração ou consolidação, podendo depois sofrer novamente estas fases (Botelho da Costa, 1995). Segundo IUSS Working Group WRB (2006) foi alargado o conceito de solo, definindo-o como qualquer material nos primeiros 2 metros a partir da superfície terrestre, que está em contacto com a atmosfera, com excepção de organismos vivos, áreas de gelo contínuo não cobertas por outro material e corpos de água de profundidade superior a 2 metros, passando a considerar como solo os afloramentos rochosos, os solos urbanos pavimentados, os solos de áreas industriais, os solos em cavernas e os solos subaquáticos (a uma profundidade inferior a 2 metros).

O solo é uma estrutura com uma composição muito diversa pois a sua formação depende, entre outros, de fatores climáticos, do material parental, do equilíbrio entre as três fases (sólida, gasosa e líquida), da composição química da componente sólida do solo e da estrutura mineral e estado de dispersão (Kabata-Pendias, 2001). O solo é constituído por matéria mineral sólida associada a matéria orgânica, com quantidade variável de água e ar (Botelho da Costa, 1995).

O solo é composto por vários constituintes de que se destacam os carbonatos, fosfatos, sulfuretos, sulfatos e cloreto, a matéria orgânica, óxidos e hidróxidos de Fe, Mn e Al, minerais primários relacionados com as características da rocha-mãe (félsicos - plagioclase, K-feldspato, moscovite e quartzo; ou máficos - olivina, piroxena, anfíbola e biotite), minerais secundários (por alteração dos primários, por exemplo minerais argilosos) (Kabata-Pendias, 2001). No que diz respeito à composição química do material mineral constata-se que é

composto maioritariamente por oxigénio, silício, alumínio, ferro sendo que os respectivos óxidos representam cerca de 90% do peso seco (os óxidos de Si preenchem 50-75%). Os óxidos de Ca, Mg, Na, K, Ti, F, Mn e Cl representam cerca de 10% do peso seco (Botelho da Costa, 1995).

O material sólido pode ter dimensões muito variáveis desde pedras ou cascalho até materiais finos (de 2-0,2 mm (areias), de 0,02-0,002 mm (limos) e de dimensões inferiores a 0,002 mm (argilas)).

A parte orgânica (matéria orgânica - MO) do solo é formada pelas plantas e organismos em decomposição, substâncias coloidais e microrganismos vivos responsáveis pela decomposição (Botelho da Costa, 1995). Esta parte, é constituída quimicamente por 95% de azoto e o restante é de fosforo e enxofre (Botelho da Costa, 1995).

A componente líquida e gasosa (agua e ar) que ocupa os espaços intersticiais entre as partículas terrosas, apresentam por vezes partículas dissolvidas (Botelho da Costa, 1995).

No solo ocorrem diversos processos (dissolução, hidratação, hidrólise, oxidação, redução e carbonatação) que levam à alteração dos minerais e á consequente libertação dos elementos químicos (Kabata-Pendias, 2001). A mobilidade e transporte (biodisponibilidade) dos minerais do solo dependem das condições presentes, como: Eh-pH, CTC (capacidade de troca catiónica) e sais, quantidade e tipo de matéria orgânica, da água e temperatura e da atividade micro e macrobiótica (Kabata-Pendias, 2001; Oliveira, 2007; Scarpelli, 2003).

O solo é por demais importante pois é um suporte para as plantas terrestres pois permite o crescimento das raízes que fornecem a partir deste o alimento necessário para um bom crescimento da planta.

1.2. Plantas

As plantas são recursos naturais, para os animais e ser humano, de compostos bioativos, como oxidantes, vitaminas, ácidos gordos e açúcares (Fernandes, 2010), sendo consideradas como base para todas as formas de vida terrestre e, também, responsável pela estabilização da atmosfera (Carvalho, 2006).

As plantas necessitam dos minerais do solo pois é a sua fonte de nutrientes. A entrada dos elementos dá-se por absorção (ativa e passiva) sendo transportados por translocação para as estruturas vegetais para a realização dos processos enzimáticos (Cr, Co, Ni, B, Cu, Fe, Mn, Mo, Mg Zn) e/ou integrarem a composição das estruturas (C, H, O, N, F, S e Si) e moléculas (As, Br, Cu, Cd, F, Hg, Se e V) das plantas (Kabata-Pendias, 2001; Bargagli, 1998). A título de exemplo refira-se algumas das funções dos elementos em estudo: o Co está presente na coenzima cobalamina – cuja função é a fixação de N₂ simbiótico e a estimulação da síntese da clorofila e proteínas, o Cr participa na ativação de algumas enzimas e o Ni está presente na enzima urease - cuja função é a translocação de N e ativação da hidrogenase (Bargagli, 1998; Kabata-Pendias, 2001; Adriano, 2001).

A absorção de um dado elemento pela planta depende de vários fatores tais como: a sua concentração no meio, da ocorrência de H⁺ e outros iões, da espécie e da sua valência, da

sensibilidade aos processos (temperatura e Eh), seleção iónica, acumulação de certos iões contra o gradiente de concentração e a presença de micorrizas (Kabata-Pendias, 2001).

A translocação começa na troca catiónica que ocorre entre as partículas de solo e as raízes sendo este mecanismo responsável pela entrada dos elementos químicos nas raízes seguida pelo transporte destes para o interior das células, posterior circulação no xilema e floema e por fim a acumulação, armazenamento ou imobilização (Kabata-Pendias, 2001).

Algumas plantas são hiperacumuladoras o que significa que tem a capacidade de acumular elementos químicos superior à média das espécies, não afetando o seu metabolismo (Kabata-Pendias, 2001). As plantas que apresentam uma elevada capacidade de acumulação poderão ser utilizadas para a bioremediação de locais contaminados, como por exemplo os solos adjacentes a explorações mineiras, instalações industriais entre outros.

1.3. Sistema solo-planta

O sistema solo-planta é um sistema aberto em que os elementos químicos podem ser introduzidos, como referido anteriormente, ou ser libertados por mecanismos como a erosão, a lixiviação e a volatilização (Alloway, 1995).

A absorção dos elementos por parte da planta é efetuada por duas vias: a passiva (difusão dos elementos na membrana das plantas, sem gasto de energia) e a ativa (depende do gradiente de concentração do meio de troca, com necessidade de gasto de energia) (Alloway, 1995). Esta absorção depende de vários fatores tais como: a concentração e especiação do elemento, a mobilidade do elemento do solo para a planta (raízes), o transporte deste elemento da interface do solo para a raiz e a translocação deste elemento das raízes para o resto dos tecidos da planta (Alloway, 1995).

As várias espécies de plantas podem manifestar diferenças significativas na capacidade de absorver, translocar e acumular metais e metalóides. Segundo os padrões destes elementos, distingue-se fundamentalmente três tipos de plantas: as acumuladoras, as indicadoras e as excludoras (Figura 1.1) (Baker, 1981; Favas, 2008).

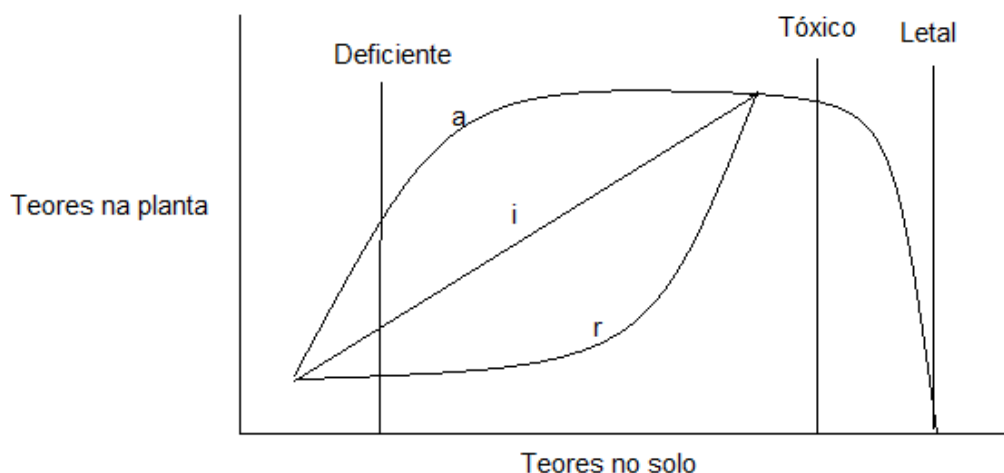


Figura 1.1 – Padrões de acumulação de metais e metalóides em plantas, em função da sua disponibilidade no solo: a - acumulador; i - indicador; r - rejeitador ou excludor (modificado de Markert & Friese, 2000).

Nas **plantas excludoras** (ou exclusoras) a concentração de um dado elemento nos seus tecidos é baixa, ainda que no respectivo ambiente externo essa concentração seja elevada. Estas plantas devem possuir barreiras fisiológicas que impedem a absorção e/ou translocação dos elementos em causa. Porém, quando as concentrações desses elementos no ambiente externo são muito elevadas, estas barreiras perdem a sua função, provavelmente como resultado da acção tóxica desses metais, verificando-se grandes incrementos na sua entrada e acumulação na planta (Favas, 2008).

Por sua vez, as **plantas acumuladoras** caracterizam-se por elevadas concentrações tecidulares de metais e metalóides quando se verificam baixas concentrações desses elementos no ambiente externo. Estas plantas desenvolveram certos mecanismos de desintoxicação dos seus tecidos, permitindo a acumulação de concentrações elevadas desses elementos químicos. Porém, em situações de concentrações muito elevadas de metais no ambiente externo, estas plantas não manifestam incrementos proporcionais na sua acumulação tecidular, provavelmente devido à competição entre os iões metálicos pelos sítios de absorção (Favas, 2008).

Nas **plantas indicadoras** verifica-se uma relação linear entre a concentração de um dado elemento no meio externo e a concentração tecidular. Este fenómeno é muito interessante, especialmente do ponto de vista prático, uma vez que permite, a partir de análises químicas das plantas, deduzir a concentração no substrato. Assim, este padrão de acumulação pode ser de grande utilidade, tanto em estudos de monitorização da contaminação ambiental, como na prospeção mineira (Favas, 2008).

Quanto à distribuição dos elementos químicos nas plantas, entre os seus diferentes órgãos, podem considerar-se três grupos (Adriano, 2001 in Favas, 2008): (1) elementos uniformemente distribuídos entre as raízes e as partes aéreas, como por exemplo o B, Mn, **Ni** e Zn; (2) elementos que ocorrem maioritariamente nas raízes, mas que também ocorrem nas partes aéreas em quantidades moderadas e, por vezes, elevadas, como por exemplo o Cd, **Co**, Cu e Mo; e (3) elementos que ocorrem essencialmente nas raízes, com quantidades muito pequenas nas partes aéreas, como por exemplo o Ag, **Cr**, Pb, Sn, Ti e V. No entanto, estes grupos podem variar de acordo com as espécies de plantas, as condições do solo e do meio envolvente.

1.4. Objetivos do estudo

Neste trabalho investigam-se alguns elementos essenciais para os seres vivos, designadamente o Co, Cr e Ni, que foram selecionados tendo em consideração a natureza das formações geológicas e dos respectivos solos que ocorrem na zona em estudo. Como foi referido anteriormente e não obstante estes elementos serem considerados essenciais para o ser humano e animal podem em excesso provocar doenças graves nos organismos. Por outro lado, quando a presença destes elementos é deficiente podem também originar alguns malefícios para a saúde humana e animal.

Pretende-se assim neste trabalho:

- a) Avaliar a concentração dos elementos vestigiais nos solos e plantas na zona de Vinhais-Bragança;
- b) Realizar um estudo detalhado dos mecanismos de acumulação e transferência dos elementos Co, Cr e Ni dos solos para as plantas aromáticas e medicinais (PAMs) endémicas previamente selecionadas neste estudo;
- c) Identificar diferentes comportamentos dos elementos Co, Cr e Ni em relação às diferentes plantas em estudo e nas suas diferentes componentes;
- d) Verificar se as três plantas estudadas podem ser utilizadas em estudos de fitorremediação e/ou fitoextração dadas as suas propriedades (farmacológicas, óleo de manjerona, culinárias e em perfumaria) e se têm eventualmente interesse económico.

Capítulo 2 – Características dos elementos químicos em estudo

Neste capítulo apresenta-se uma síntese das principais características dos elementos químicos cobalto (Co), crómio (Cr) e níquel (Ni) focando a atenção em aspetos com vista à concretização dos objetivos gerais deste trabalho.

2.1. Cobalto

Cobalto (Co) é um elemento químico representado na tabela periódica, no grupo IX com o número atómico 27 e é classificado como um metal de transição, com três estados de valência Co^0 , Co^{+2} e Co^{+3} , e considerado geoquimicamente semelhante ao Ni e Fe (Kim et al., 2006; Adriano, 2001). Apresenta 26 isótopos radioactivos, alguns com aplicação na área da saúde, designadamente o cobalto-60 que é utilizado no tratamento de cancro, radioterapia, na esterilização de alimentos e em radiografia industrial (tipo de ensaio não destrutivo para detetar discontinuidades em materiais). Este elemento só tem um isótopo estável que é o ^{59}Co (Kim et al., 2006). Podemos encontrá-lo na natureza em rochas, águas (salgadas ou minerais), solos, vulcões, na vegetação, no carvão e em meteoritos.

Os minerais de cobalto mais comuns são a lineíte $[(\text{Co}_3\text{S}_4)]$, esmaltite $[(\text{CoAs}_{2-3})]$, eritrite $[(\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O})]$ e cobaltite $[(\text{CoAsS})]$ (Adriano, 2001). Outros minerais menos comuns são a carrolite, asbolite (óxido hidratado de composição incerta), bieberite $[\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$, esmaltite $[\text{CoAs}_2]$, saflorite $[\text{CoAs}_2]$, skutterudite $[(\text{Co}, \text{Ni})\text{As}_{3-x}]$ e a esferocobaltite $[\text{CoCO}_3]$ (Emmons, 1917). Alguns minerais podem apresentar Co na sua estrutura como, por exemplo, as olivinas, piroxenas, anfíbulas, micas, granadas e pirite (Alloway, 1995; Adriano, 2001). O cobalto encontra-se frequentemente associado a minérios de Ag, Ni, Pb, Cu e Fe (Kim et al., 2006; Alloway, 1995; Adriano, 2001).

Nas rochas ígneas as concentrações mais baixas de Co ocorrem nas rochas graníticas ($1 - 15 \text{ mg kg}^{-1}$) e nas rochas sedimentares ($0,1 - 20 \text{ mg kg}^{-1}$) enquanto que as concentrações mais elevadas ocorrem nas rochas básicas ($30 - 45 \text{ mg kg}^{-1}$) e ultrabásicas ($100 - 200 \text{ mg kg}^{-1}$), designadamente nos basaltos e peridotitos (Aubert & Pinta, 1977; Alloway, 1995; Kabata-Pendias, 2001; Market & Friese, 2000). De acordo com Alloway (1995) os solos que derivam das rochas básicas e ultrabásicas são os que apresentam os teores mais elevados ($40 - 200 \text{ mg kg}^{-1}$). A mobilidade do cobalto depende do meio onde se encontra, da presença de sulfuretos, do valor de pH (em meio ácido é elevada), dos minerais ferromagnesianos presentes (associado aos minerais de Fe e Mn) e da sua adsorção pelos complexos orgânicos (Kim et al., 2006; Alloway, 1995).

A mediana das concentrações em cobalto nos solos a nível mundial tem o valor de 10 mg kg^{-1} (Rose et al., 1979) variando entre 1 e 40 mg kg^{-1} (Pais & Jones, 2000). Para a Europa, de acordo com os dados do projeto FOREGS, a mediana da concentração em Co apresenta o valor de 7 mg kg^{-1} e varia entre valores inferiores a 1 e 255 mg kg^{-1} (Salminen et al., 2005). Em Portugal continental, as concentrações em Co nos solos variam entre teores inferiores a

1 e 84 mg kg⁻¹, apresentando um valor para a mediana de 8 mg kg⁻¹ (Inácio et al., 2008), ou seja um valor comparável ao referido para os solos da Europa e do mundo.

Não existe legislação portuguesa estipulando limites máximos ou de referência para o Co nos solos nacionais. Na Holanda o valor de intervenção para este elemento é de 190 mg kg⁻¹ (VROM, 2009). A legislação Canadiana (CCME, 2011) refere como valor de intervenção 40 mg kg⁻¹ para solos agrícolas, 50 mg kg⁻¹ para zonas residenciais e parques e 300 mg kg⁻¹ para solos com uso comercial ou industrial.

Em relação às plantas o valor de referência para o Co é de 0,2 mg kg⁻¹ (Markert, 1994). É considerada concentração suficiente ou normal em Co nas plantas, teores entre 0.02 e 1 mg kg⁻¹. Concentrações entre 15 e 50 mg kg⁻¹ são consideradas excessivas ou tóxicas e é considerado como máximo tolerável em culturas 5 mg kg⁻¹ (Kabata-Pendias, 2001). Algumas plantas são hiperacumuladoras de Co em áreas mineralizadas, apresentando nos seus tecidos mais de 1000 mg Kg⁻¹: estes elevados teores estão mais associados às raízes mas também se podem encontrar nas folhas (Adriano, 2001). A presença de elevada concentração de Co nas plantas reduz a concentração de Fe, Mn e Zn (Adriano, 2001), devido a antagonismo iónico, provocando nas plantas deficiência de Fe, que se manifesta a partir de necroses e cloroses (Adriano, 2001). A concentração de Co nas plantas é afetada pelas propriedades do solo (por exemplo, concentração de Mn e Fe, pH do solo), estado de crescimento da planta, da espécie de planta e do componente da planta (Adriano, 2001).

O Quadro 2.1 apresenta os teores médios de Co em diferentes meios amostrais.

Quadro 2.1 – Teores médios de Co em diferentes meios amostrais (dados extraídos de Alloway, 1995; Markert & Friese, 2000; Kim et al., 2006).

Material	Co (mg kg ⁻¹)
Crusta continental	20-25
Rochas ígneas	0,3-175
Rochas carbonatadas	0,1-68
Solos	0,05-10
Água doce	1-2
Plantas terrestres	0,48
Tecidos (mamíferos)	1,1-1,5

Este elemento é utilizado na indústria para produção de tintas, esmaltes, pigmento, metalúrgico (revestimento, em cabos de aço e ligas metálicas) e no fabrico da cerveja (melhora a formação de espuma), entre outros (Adriano, 2001). Algumas fontes antrópicas de Co são a queima de combustíveis fósseis, esgotos, fertilizantes, explorações e indústrias que usem o elemento ou materiais que contenham cobalto e o tabagismo (Kim et al., 2006).

O Co é também um micronutriente essencial aos seres vivos (algas verdes azuis, algumas bactérias e fungos, algumas plantas, insetos, aves, répteis, anfíbios e mamíferos), como fixador de N₂ (Adriano, 2001), logo é necessário ingeri-lo em alimentos. Na maioria das plantas o Co não é considerado um elemento essencial, mas a sua concentração nestas é importante para os animais que delas se alimentam e por vezes pode ser tóxico (Adriano, 2001). Alguns dos alimentos ricos em Co são: carnes, vegetais verdes, leite, ovos, figos, repolho, peixes, amendoins, cereais e açúcar (Kim et al., 2006; Adriano, 2001).

Este elemento é um constituinte essencial na formação da vitamina B₁₂ (Figura 2.1), é um componente do núcleo da vitamina, que é sintetizada no intestino pela E.coli (Kim et al., 2006).

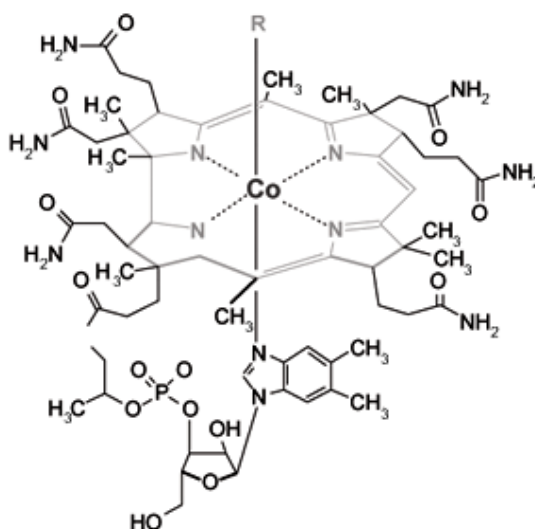


Figura 2.1 – Estrutura química da vitamina B12 (http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1676-24442005000500007)

A vitamina B₁₂ é a responsável pela produção de glóbulos vermelhos, manutenção do sistema nervoso (formação da mielina) e em reacções como a síntese de purina e pirimidina, transferência de grupos metilo e na formação de proteínas a partir de aminoácidos (Selinus, 2005; Alloway, 1995; Aubert & Pinta, 1977).

Participa também no ciclo de Krebs (ciclo de transformação de açúcares em energia), pode substituir o Mn e o Zn (na ativação de algumas enzimas) e recentemente, estudos indicam que este se liga ao iodo para a formação das hormonas derivadas da tiroide (Selinus, 2005).

Em virtude de este elemento participar em muitos dos mecanismos do organismo é considerado um nutriente essencial. Não existe recomendações sobre a dose diária ingerida de cobalto, referindo apenas 5 µg de vitamina B-12 para humanos (IPCS, 1991).

O defice deste elemento provoca alterações no organismo, por exemplo, a diminuição de Co logo de vitamina B₁₂ manifesta-se com sintomas de fadiga crônica, depressão, anemia, macrocitose, parestesia, perda de sensibilidade e perda de resistência física (Adriano, 2001).

Por outro lado o excesso pode gerar problemas no coração (cardiomiopatia - doença no músculo cardíaco que o faz aumentar de tamanho e diminuir a circulação cardíaca), na tiroide (bócio - aumento da glândula; magreza por vezes anorexia - redução da acção de glândula tiroide; Doença de Bush - caracterizada por emagrecimento, olhar vazio, palidez das membranas mucosas, anorexia, anemia), nos pulmões (irritação, sinusite, faringite, bronquite, asma e tumores), no sangue (policitemia - aumento do número de glóbulos vermelhos, que provoca maior volume de sangue em circulação levando a uma vasodilatação e rubor). Os problemas provocados no sangue podem levar a uma

insuficiência cardíaca, hiperglicemia (grande quantidade de açúcar no sangue, provocando estragos nas células do pâncreas) e outros como náuseas, vômitos, alergias e danos nos rins (Selinus, 2005; Oliveira & Oliveira, 2011).

2.2. Crómio

Crómio (Cr) é um elemento químico, representado na tabela periódica, no grupo VIb, de número atómico 24 e é classificado de metal de transição (Santos, 1995). São conhecidos estados de oxidação de Cr^{-2} a Cr^{+6} , sendo os mais comuns Cr^0 , Cr^{2+} , Cr^{3+} e Cr^{6+} . Tem grande apetência para a formação de complexos. A forma trivalente é a mais estável mas é menos móvel que a forma hexavalente (Carneiro, 1981).

O Cr^0 ou crómio metálico tem uma grande capacidade de resistência à oxidação por isso a sua utilização no mercado; o Cr^{2+} é oxidado a Cr^{3+} pois é instável; o ião Cr^{3+} com espécies orgânicas e inorgânicas com carga negativa ou com oxidriliões da água, esta última dependendo do pH; e o Cr^{6+} que está sempre associado ao oxigénio (excluindo o hexafluoreto de crómio, CrF_6) em cromatos ($\text{Cr}_2\text{O}_4^{-2}$) e dicromatos ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$) ou é reduzido a Cr^{3+} quando em meio ácido ou com matéria orgânica presente (Carneiro, 1981; Santos, 1995; Adriano, 2001).

Apresenta cinco isótopos radioactivos em que alguns são usados em geologia para a obtenção de informações sobre a origem do sistema solar ou como marcador de moléculas (Carneiro, 1981).

Na natureza os minerais mais comuns de Cr são a cromite $[(\text{FeO}\text{Cr}_2\text{O}_3)]$ e a crocoíte $[(\text{PbCrO}_4)]$ (Carneiro, 1981; Oliveira & Oliveira, 2011), a picotite $[(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_2]$ e a fuchsite $[\text{K}(\text{Al}, \text{Cr})_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{V}]$ (Emmons, 1917). Podemos também encontrar este elemento na composição das piroxenas, anfíbolos, micas, granadas e espinelas.

Os teores mais elevados de Cr são registados nas rochas ultrabásicas (1800 - 3000 mg kg^{-1}) e os mais baixos nas rochas ígneas e sedimentares (10 - 120 mg kg^{-1}) (Kabata-Pendias, 2001).

Em solos do mundo, o valor da mediana para o crómio é de 43 mg kg^{-1} (Rose et al., 1979), com teores variando entre os 5 e os 1000 mg kg^{-1} (Pais & Jones, 2000). Para a Europa, a mediana da concentração deste elemento tem o valor de 22 mg kg^{-1} , variando entre 1 e 2340 mg kg^{-1} (Salminen et al., 2005). Em Portugal Continental as concentrações em Cr nos solos variam entre valores inferiores a 1 e 336 mg kg^{-1} , apresentando um valor de mediana de 21 mg kg^{-1} (Inácio et al., 2008), ou seja muito semelhante ao referido para os solos da Europa.

Não existe legislação portuguesa estipulando limites máximos ou de referência para os diferentes elementos químicos nos solos nacionais. Contudo, existe um documento legislativo (DL 276/2009), uma transposição da Diretiva nº86/278/CEE, que fixa uma concentração máxima de metais pesados nos solos recetores de lamas, limite este que varia com o pH do solo. Assim para valores de pH <5,5 o valor limite de Cr é de 50 mg kg^{-1} , para valores de pH entre 5,5 e 7,0 o valor limite é de 200 mg kg^{-1} e para valores de pH >7,0 o

valor limite de Cr é de 300 mg kg^{-1} (DL 276/2009). A legislação Canadiana (CCME, 2011) refere como valor de intervenção para o crómio total 64 mg kg^{-1} para solos agrícolas, zonas residenciais e parques e 87 mg kg^{-1} para solos com uso comercial ou industrial. Na Holanda o valor de intervenção para este elemento foi estabelecido separadamente para o crómio III (180 mg kg^{-1}) e para crómio IV (78.0 mg kg^{-1} , VROM, 2009). No país vizinho, mais propriamente no País Basco, a legislação estipula valores indicativos para o crómio total, com vista à protecção da saúde humana, em função do uso do solo, entre os 550 mg kg^{-1} (uso industrial) e 90 mg kg^{-1} (parques infantis), sendo 200 mg kg^{-1} o valor referido para usos urbanos e outros (BOPV, 2005). Este documento legislativo também refere concentrações para o crómio IV, mas neste caso estes limites são bastante inferiores variando entre os 15 mg kg^{-1} para uso industrial) e 8 mg kg^{-1} em parques infantis, urbanos e outros usos (BOPV, 2005).

Para as plantas o valor de referência para o Cr é de $1,5 \text{ mg kg}^{-1}$ (Markert, 1994). É considerada concentração suficiente ou normal, concentrações entre $0,1$ e $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ (Kabata-Pendias, 2001). São consideradas concentrações excessivas ou tóxicas em plantas teores entre os 5 e 30 mg kg^{-1} mas em culturas o máximo tolerável é 2 mg kg^{-1} (Kabata-Pendias, 2001). Algumas plantas podem acumular Cr (acumuladoras) em grandes quantidades, e normalmente são também plantas acumuladoras de Ni (Adriano, 2001). O Cr absorvido pelas plantas permanece normalmente nas raízes sendo pouco translocado para as folhas e outros tecidos (Adriano, 2001). As plantas que se encontram associadas a solos derivados de rochas ultrabásicas apresentam grande concentração de Cr e Ni, portanto a fitotoxicidade que as plantas possam apresentar deve-se provavelmente ao Ni e não ao teor de Cr (Adriano, 2001).

O Quadro 2.2 apresenta os teores médios de Cr em diferentes meios amostrais.

Quadro 2.2 – Teores médio em Cr nos diferentes meios amostrais (dados extraídos de Santos, 1995; Markert & Friese, 2000; Adriano, 2001; Shanker et al., 2005).

Material	Cr (mg kg^{-1})
Crusta continental	126
Rochas ígneas	10 - 1800
Rochas carbonatadas	11 - 100
Solos	5 - 3000
Água doce	0,01 - 0,08
Plantas terrestres	0,006 - 18
Tecidos (mamíferos)	0,025 - 1,6

Algumas das fontes antrópicas deste elemento são a indústria química, a fundição de aço, a eletrometalurgia, a combustão de combustíveis fósseis, a incineração de resíduos e alguns fertilizantes (Oliveira & Oliveira, 2011).

Podemos encontrar o Cr em alguns alimentos pois é um elemento mineral muito importante para os organismos vivos. Esses alimentos são por exemplo, carne vermelha, frutos do mar, aves, peixe, alguns cereais, cerveja, frutas, leveduras e verduras (de folha escura) com teores de Cr variando de $5 - 250 \text{ mg Kg}^{-1}$ (IPCS, 1988). A dose diária de ingestão para adultos é de $5 - 200 \text{ µg dia}^{-1}$ (IPCS, 1988).

O crómio (III) é essencial para o organismo enquanto o crómio (VI) é carcinogénico (Santos, 1995, Alloway, 1995, Aubert & Pinta, 1977). A forma hexavalente não tem interações tão fortes com as proteínas como a forma trivalente, mas apresenta uma maior mobilidade e com isso penetra com mais facilidade nas membranas celulares, facilitando a sua difusão nas células, podendo nesta fase ser reduzido à forma trivalente (Figura 2.2; Carneiro, 1981; Apostoli et al., 2006; Adriano, 2001).

O organismo necessita do crómio (III) pois este estabelece ligações com várias proteínas, como com a transferrina (responsável pelo transporte do ferro no organismo), com o ATP (responsável pelo transporte e armazenamento de energia) que por vezes se liga a enzimas tornando-as inertes. Participa também no processo metabólico das células, sendo fundamental para a funcionalidade da insulina, que tem como principal função controlar a glucose no sangue (Carneiro, 1981; Selinus, 2005; Stein, 2010; Adriano, 2001). Este elemento regula também a presença dos lípidos e gorduras no sangue (Carneiro, 1981; Selinus, 2005; Stein, 2010).

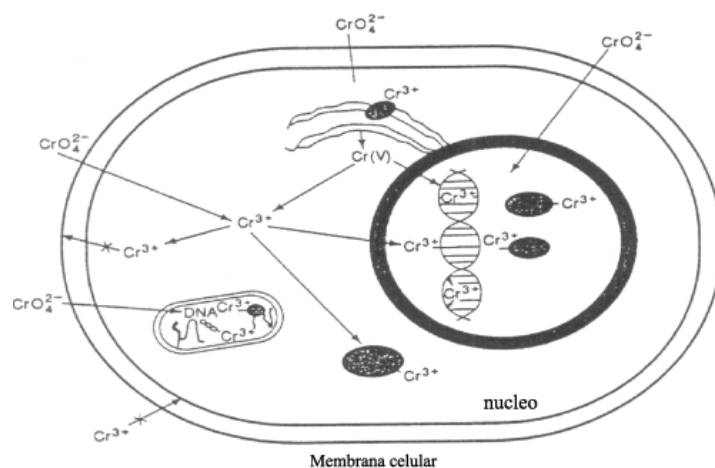


Figura 2.2 – Modelo de "absorção-redução" (http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422002000400012).

O Cr também contribui para um crescimento normal e recuperação (cicatrização) dos tecidos, participa na regulação da pressão sanguínea e na síntese de serotonina.

O crómio é essencial para o organismo logo o défice ou excesso irá provocar algumas alterações. Na ausência ou défice deste mineral verifica-se a ocorrência de várias doenças, como por exemplo diabetes (Santos, 1995), insuficiência renal, arteriosclerose, obesidade, colesterol, triglicédeos deficiência no crescimento, funções reprodutivas, doenças imunológicas, lesões cardíacas e osteomalácia entre outras (Adriano, 2001). Quando presente em excesso no organismo, essencialmente na forma hexavalente, pode causar doenças gastrointestinais, pulmonares por inalações (ulcerações e perfurações do septo nasal, asma, irritação crónica, alergias e em ultimo grau cancro) (Apostoli et al., 2006; Adriano, 2001), convulsões, dermatoses alérgicas, úlceras na pele, falência renal crónica, falência hepática e lesões cardiovasculares (hemorragias e trombozes cerebrais) (Carneiro, 1981; Adriano, 2001; Selinus, 2005; Apostoli et al., 2006).

2.3. Níquel

Níquel (Ni) é um elemento químico representado na tabela periódica no grupo VIIIb, com número atómico 28 e é classificado como um metal de transição. Apresenta isótopos radioativos usados em geologia para obter informações sobre a origem do universo. Apresenta-se na natureza em forma de carbonatos, sulfuretos, óxidos (insolúveis em água), nitratos, cloreto e sulfatos (solúveis em água). O seu estado de valência mais estável é a Ni^{2+} (WHO, 1991).

Este elemento, dependendo do tipo de solo, pode ter grande mobilidade e em contacto com matéria orgânica pode formar complexos organo-metálicos (WHO, 1991).

Na natureza existem vários minerais com Ni tais como a olivina $[(Mg,Fe)_2SiO_4]$, a pentlandite $[(Fe, Ni)_9S_8]$, a calcopirite $[CuFeS_2]$, a pirrotite $[Fe_xS_{x+1}]$ (WHO, 1991). Os minerais de Ni são: a garnierite $[(Ni, Mg)_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6(H_2O)]$, a pentlandite $[(Fe, Ni)_9S_8]$, a gentite $[2NiO \cdot 2MgO \cdot 3SiO_2 \cdot 6H_2O]$, a morenosite $[NiSO_4 \cdot 7(H_2O)]$, a bunsenite $[NiO]$, a zaratite $[Ni_3(CO_3)(OH)_4 \cdot 4(H_2O)]$, a millerite $[NiS]$, a annabergite $[Ni_3(AsO_4)_2 \cdot 8(H_2O)]$, nicolite $[NiAs]$, skutterudite $[(Ni, Co)As_3 \cdot x]$, gersdorffite $[NiAsS]$, polidimite $[Ni_3S_4]$ e a abelsonite (xisto betuminoso) $[Ni^{2+}C_{31}H_{32}N_4]$ (Emmons, 1917). Nos solos podemos encontrar este elemento em três formas distintas: (a) em minerais ou precipitados (silicatos de alumínio), (b) em complexos ou adsorvidos por superfícies catiónicas (matéria orgânica ou em minerais de argila) e (c) solúvel, na sua forma iónica (WHO, 1991).

Nas rochas ígneas podemos afirmar que o teor médio mais baixo de Ni é registrado nos granitos ($2 - 150 \text{ mg kg}^{-1}$) e nas rochas sedimentares ($5 - 9 \text{ mg kg}^{-1}$) e o teor mais elevados ocorrem nas rochas básicas ($50 - 200 \text{ mg kg}^{-1}$) e ultrabásicas ($1400 - 2000 \text{ mg kg}^{-1}$), tais como peridotitos, gabros e basaltos (Market & Friese, 2000; Kabata-Pendias, 2001; WHO, 1991).

A mediana das concentrações em Ni para os solos do mundo apresenta o valor de 17 mg kg^{-1} (Rose *et al.*, 1979), com uma variação entre 1 e 200 mg kg^{-1} (Pais & Jones, 2000). Para a Europa, de acordo com os dados do projeto FOREGS a mediana da concentração em Ni apresenta o valor de 14 mg kg^{-1} , variando entre teores inferiores a 2 e 2560 mg kg^{-1} (Salminen *et al.*, 2005). Em Portugal continental, as concentrações em Ni nos solos oscilam entre teores inferiores a 1 e 880 mg kg^{-1} , apresentando um valor para a mediana de 16 mg kg^{-1} (Inácio *et al.*, 2008), ou seja um valor semelhante ao referido para os solos da Europa e para os do mundo. Os solos que derivam de rochas básicas e ultrabásicas apresentam as concentrações de Ni mais elevadas sendo estas 10 vezes superiores às dos solos associados a rochas graníticas.

Como já foi referido não existe legislação portuguesa estipulando limites máximos ou de referência para os diferentes elementos químicos nos solos nacionais apenas existe o DL 276/2009 que fixa uma concentração máxima de metais pesados nos solos recetores de lamas, limite este que varia com o pH do solo. Os valores limite para o Ni são: para $pH < 5,5$ é de 30 mg kg^{-1} , para $5,5 < pH < 7,0$ o limite é 75 mg kg^{-1} e para $pH > 7,0$ o limite é 110 mg kg^{-1} (DL 276/2009).

A legislação Canadiana (CCME, 2011) refere como valor de intervenção para o níquel 50 mg kg⁻¹ para todos os usos do solo. Na Holanda o valor de intervenção para este elemento é de 100 mg kg⁻¹ (VROM, 2009). No País Basco, a legislação estipula valores indicativos com vista à protecção da saúde humana, em função do uso do solo, entre os 800 mg kg⁻¹ (uso industrial) e 75 mg kg⁻¹ (parques infantis), sendo 150 mg kg⁻¹ o valor referido para usos urbanos e 500 mg kg⁻¹ para parques públicos (BOPV, 2005).

Para as plantas o valor de referência para o Ni é de 1,5 mg kg⁻¹ (Markert, 1994). É considerada concentração suficiente ou normal, teores entre 0,1 e 5 mg kg⁻¹ (Kabata-Pendias, 2001). Consideram-se concentrações excessivas ou tóxicas, teores em Ni entre os 10 e 100 mg kg⁻¹, mas em culturas o máximo tolerável é 10 mg kg⁻¹ (Kabata-Pendias, 2001).

Nas plantas este metal tem grande mobilidade, sendo transportado das raízes onde é absorvido, para as outras componentes, a sua forma iónica é a mais facilmente absorvida e transportada (Adriano, 2001). Em solos derivados de rochas ultrabásicas, existe mais abundância de Ni e Cr, mas o Ni apresenta mais mobilidade em entrar na planta e consequentemente em ser transportada ao longo desta (Adriano, 2001).

Existem plantas que acumulam grande quantidade de Ni principalmente nas folhas, chamadas de hiperacumuladoras, fenómeno que não se verifica só em solos de origem ultrabásica (Adriano, 2001). Estas plantas desenvolvem mecanismos de tolerância a este metal, procedendo a uma complexação de Ni em ácidos málicos e malónicos especialmente nos caules e folhas (Adriano, 2001). Este metal compete com outros elementos essenciais (Cu e Zn) pelos mecanismos de transporte para a planta (Adriano, 2001).

Em solos ultrabásicos encontramos elevadas concentrações de Fe, Co, Ni, Cr e Mg que interagem entre eles e com outros elementos pela sua absorção pela planta: por exemplo a elevada concentração de Mg inibe a absorção de Ca pela planta (Adriano, 2001). Em relação ao Ni, os elementos Co, Cu, Fe e Zn inibem a sua absorção por parte da planta (reduzindo a absorção em 25 a 42%) enquanto os elementos Mg e Mn não interferem (Adriano, 2001). O excesso de Co, Cu, Mn e Zn nos solos produz uma diminuição da translocação de Fe na planta, provocando por vezes deficiência deste elemento (Adriano, 2001).

O Quadro 2.3 apresenta os teores médios de Ni em diferentes meios amostrais.

Quadro 2.3 – Teores médios de Ni em diferentes meios amostrais (dados extraídos de WHO, 1991; Alloway, 1995; Markert & Friese, 2000; Selinus, 2005).

Material	Ni (mg kg ⁻¹)
Rochas ígneas	2-2000
Rochas carbonatadas	3-300
Solos	3-1000
Água doce	2-10
Plantas terrestres	0,01 -5
Tecidos (mamíferos)	0,1-13

O Ni entra na composição de alguns produtos e processos do nosso quotidiano, como por exemplo, o cigarro (2 - 6 mg de Ni), baterias (Ni-Cd), petróleo e indústrias petroquímicas, no fabrico de aço inoxidável (painéis inox), na indústria metalúrgica (ligas metálicas e refinamento de Ni) e nas cordas de instrumentos de música. Este elemento está também presente na constituição em alguns alimentos como o chocolate, nozes, cereais, feijão, gordura hidrogenada, ervilha seca e amêndoas. Os níveis de níquel em alimentos variando entre 0,1 mg kg⁻¹ e 0,5 mg kg⁻¹, contudo alguns alimentos, como os legumes, podem conter mais que 1,0 mg kg⁻¹ (IPCS, 1991).

A ingestão diária de Ni varia, por exemplo no Reino Unido a média de ingestão é de 140 – 150 µg dia⁻¹ para adultos, nos EUA a ingestão de 69 – 162 µg dia⁻¹, e de 60 – 260 µg dia⁻¹ na Dinamarca (OMS, 1998).

O Ni é um elemento essencial para o organismo principalmente a nível enzimático (Quadro 2.4), ativando e desativando várias reações, como a hidrogenase e urease (Markert & Friese, 2000; Adriano, 2001; Stein, 2010). Este elemento interage também com outros mecanismos como o da vitamina B-12 e o cálcio disponível.

Como todos os elementos essenciais para os organismos, o Ni quando ingerido em excesso pode causar problemas, tais como: irritação gastrointestinal (náuseas, vômitos e diminuição do apetite); alterações neurológicas (dor de cabeça e vertigem); alterações musculares (fraqueza muscular); alterações cardíacas (palpitações); alergia (dermatite, rinite crónica e asma); necrose; carcinoma do fígado e cancro do pulmão (Markert & Friese, 2000; Adriano, 2001; Cameron et al., 2011; Oliveira & Oliveira, 2011).

Quadro 2.4 – Reações enzimáticas que necessitam de Ni para ocorrer (Selinus, 2005; JBC, 2012).

Enzima	Reação
Glx I (EC 4.4.1.5)	Metilglioxal → lactate + H ₂ O
ARD (EC 1.13.11.54)	1,2-Dihidroxi-3-oxo-5-metilpent-1-eno + O ₂ → HCOOH + metilproponato + CO
Ni-SOD (EC 1.15.1.1)	2H ⁺ + 2O ₂ ⁻ → H ₂ O ₂ + O ₂
Urease (EC 3.5.1.5)	H ₂ N-CO-NH ₂ + 2H ₂ O → 2NH ₃ + H ₂ CO ₃
Hidrogenase (EC 1.12.X.X)	2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ H ₂ (ΔE ^{0'} = -414 mV)
MCR (EC 2.8.4.1)	CH ₃ -CoM + CoBSH → CH ₄ + CoM-SS-CoB
CODH (EC 1.2.99.2)	2e ⁻ + 2H ⁺ + CO ₂ ⇌ CO + H ₂ O (E ^{0'} = -558 mV)
ACS (EC 2.3.1.169)	CH ₃ -CFeSP + CoASH + CO → CH ₃ -CO-SCoA + CFeSP

Capítulo 3 – Caracterização da zona de estudo

3.1. Enquadramento geológico

No continente europeu podemos depararmo-nos com quase todas as divisões e subdivisões da sucessão estratigráfica (exceto o Precâmbrico mais prematuro), logo podemos encontrar vestígios dos grandes fenómenos estruturais a que a crosta foi sujeita (Santos, 1998). Este continente está dividido em quatro estruturas tectónicas: no escudo báltico e na plataforma europeia oriental existem testemunhos de atividades de idade precâmbrica; a orogenia Caledónica no paleozóico inferior, com expressão nas ilhas britânicas, na Escandinávia ocidental e na Alemanha setentrional; a orogenia Varisca no paleozoico superior com mais representação na Europa central e sudoeste; orogenia Alpina de idade meso-cenozóica (Santos, 1998).

A Península Ibérica é constituída por um soco varisco com materiais de idade precâmbrica e paleozóica que ocorrem com maior afluência na zona ocidental da Península que serve de base para os materiais da cobertura meso-cenozóica (Figura 3.1). Este soco varisco é denominado de Maciço Hespérico (Santos, 1998).

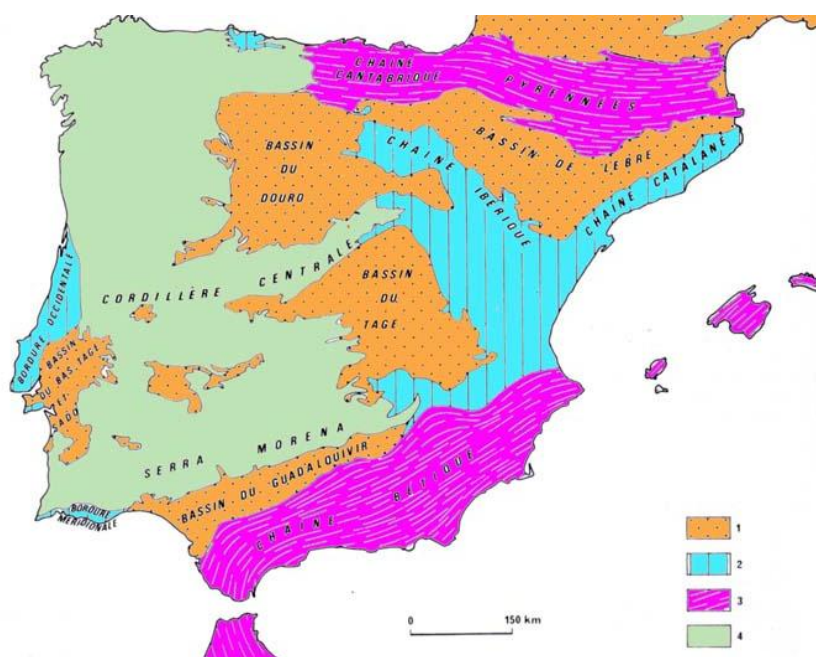


Figura 3.1 – Estruturas tectónicas presentes na Península Ibérica: 1 - bacias; 2 - formações das extremidades e cadeias em Espanha; 3 - cadeia Alpina; 4 – soco varisco (http://web.letas.up.pt/asaraujo/geofis/estrut_PI).

O maciço Hespérico constitui o fragmento mais contínuo do soco varisco na Europa, e está dividido em zonas com base nas características geotectónicas como a estratigrafia, o metamorfismo, o magmatismo e o plutonismo. A primeira proposta de zonalidade do Maciço foi de Lozse (1945), que ainda é seguida nos nossos dias mas com algumas modificações apresentadas por Julivert et al. (1974) e posteriormente Farias et al. (1987), que consiste de NE para SW em: zona Cantábrica, zona Astúrico-Occidental-Leonesa, zona Galiza-Trás-os-

Montes, zona Centro-Ibérica. Zona Osso Morena e zona Sul-Portuguesa ((Figura 3.2) (Santos, 1998).

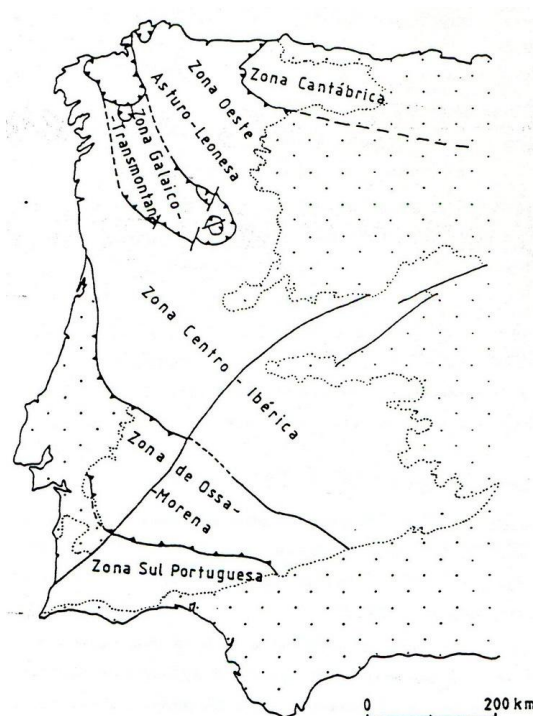


Figura 3.2 – Zonalidade do Maciço Hespérico segundo Farias et al. (1987) (http://bio-geocaga.blogspot.pt/2010_06_01_archive.html).

Nestas zonas podemos aplicar uma divisão que consta na definição em zonas externas e internas com suporte em algumas características como a idade de formação, nas características estruturais, no grau de metamorfismo e na presença ou não de plutonismo. As zonas externas são: a norte a zona Cantábrica e a sul a zona Sul-Portuguesa e as zonas internas as restantes, onde se verifica, grau elevado de metamorfismo e plutonismo, deformação intensa e idade de formação mais antiga que as zonas externas (Santos, 1998). As zonas do Maciço Hespérico apresentam orientações das vergências diferentes, em que as zonas Cantábrica e Astúrico-Occidental-Leonesa têm orientação para NE, as zonas Sul-Portuguesa e Ossa Morena para SW enquanto a zona Centro Ibérica com orientação incertas (Santos, 1998).

Em seguida, procede-se à caracterização detalhada da zona Galiza-Trás-os-Montes onde se insere a zona de estudo.

3.1.1. Zona Galiza-Trás-os-Montes (ZGTM)

A Zona Galiza-Trás-os-Montes foi considerada zona por Farias et al. (1987), e encontra-se na zona noroeste da Península Ibérica. Esta zona é constituída por um terreno alóctone instalado sobre rochas do Precâmbrio e Paleozóico inferior da zona Centro-Ibérica durante a orogenia Varisca. As rochas que afloram nesta zona encontram-se cavalgadas sobre a Zona Centro-Ibérica.

Para descrever esta zona vamos referir de três tipos de terrenos: o terreno autóctone, que se caracteriza por ser um material que aflora onde se formou, ou seja não sofreu movimentação; terreno parautoctone, que sofreu uma pequena movimentação aquando a orogenia Varisca, apresentando-se num local diferente do que lhe deu origem mas com semelhantes características em relação aos terrenos envolventes; e o terreno alóctone ou terreno exótico que se define como um terreno que contém características muito diferentes dos terrenos adjacentes pois foi transportado de zonas distantes durante a orogenia Varisca (CCRN, 2009; Santos, 1998), como exemplo temos os maciços de Bragança-Vinhais e Morais. Esta zona divide-se em quatro unidades principais (Figura 3.3): (a) complexo parautoctone; (b) complexo alóctone inferior, (c) complexo ofiolítico e (d) complexo alóctone superior, tendo o complexo autóctone como base (Iglésias et al., 1983; Santos, 1998).

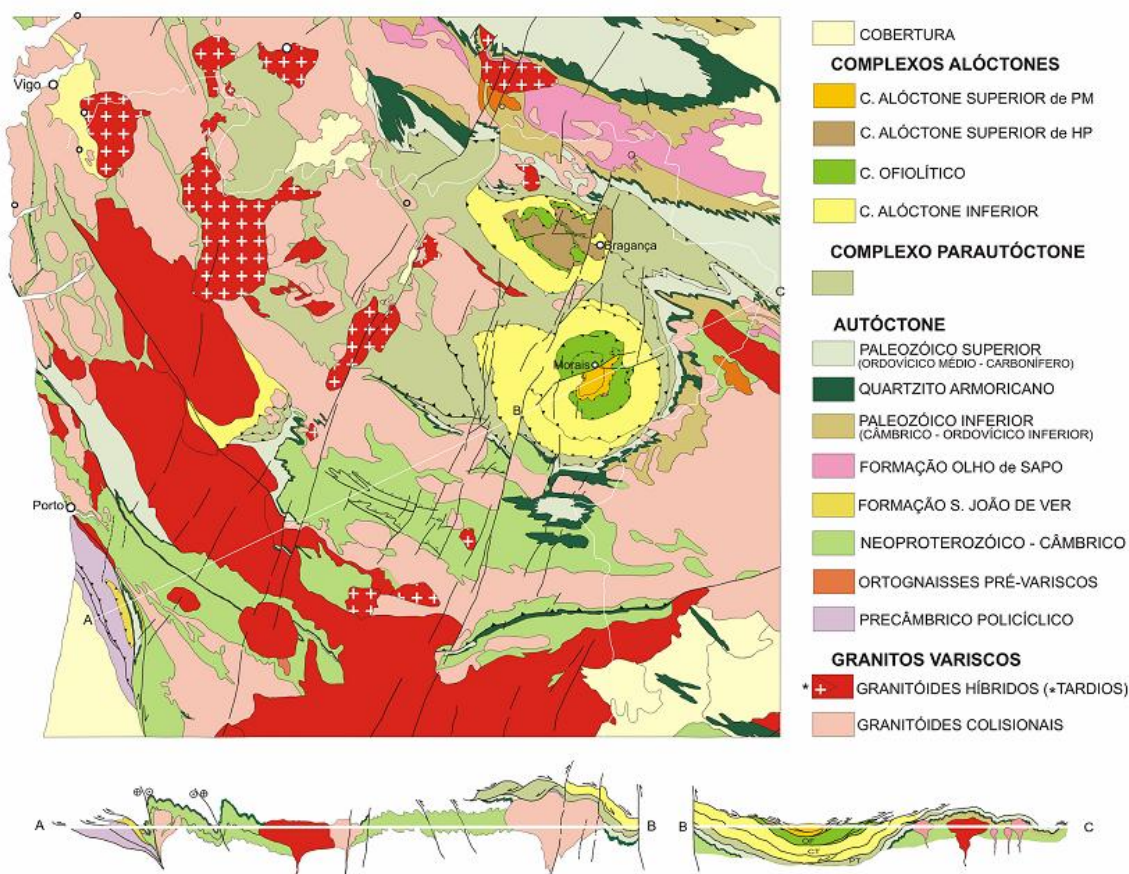


Figura 3.3 – Carta geológica e corte estruturais da zona nordeste de Portugal (extraído de http://dc95.4shared.com/doc/zeLk_wmV/preview.html).

O complexo parautoctone apresenta metassedimentos muito semelhante aos da zona Centro-Ibérica de idade Silúrica; em relação ao metamorfismo presente este vai até às fácies dos xistos verdes.

A unidade alóctone inferior expõe formações de metassedimentos de idade paleozóica inferior com intercalações de origem vulcânicas (de quimismo peralcalino a toleítico de tipo MORB), também existe registos de metamorfismo que varia de fácies de xistos verdes e anfibolítica a metamorfismo de alta pressão (Santos, 1998).

O domínio ofiolítico encontra-se representado nos maciços de espanhóis, Cabo Ortegá e Ordenes, e nos maciços portugueses de Bragança e Morais. Nos maciços portugueses é onde o domínio ofiolítico está mais preservado. Este domínio apresenta corpos ofiolíticos que sofreram deformação Varisca e metamorfismo prógrado precoce de fácies anfibolítica (Santos, 1998).

Por fim a camada superior, o complexo alóctone superior, em que se encontram rochas máficas e ultramáficas. O metamorfismo presente é de fácies granulítica onde se observam paragnaisses com corpos eclogíticos boudinados (Santos, 1998).

A figura 3.4 apresenta o enquadramento dos diferentes complexos do nordeste transmontano.

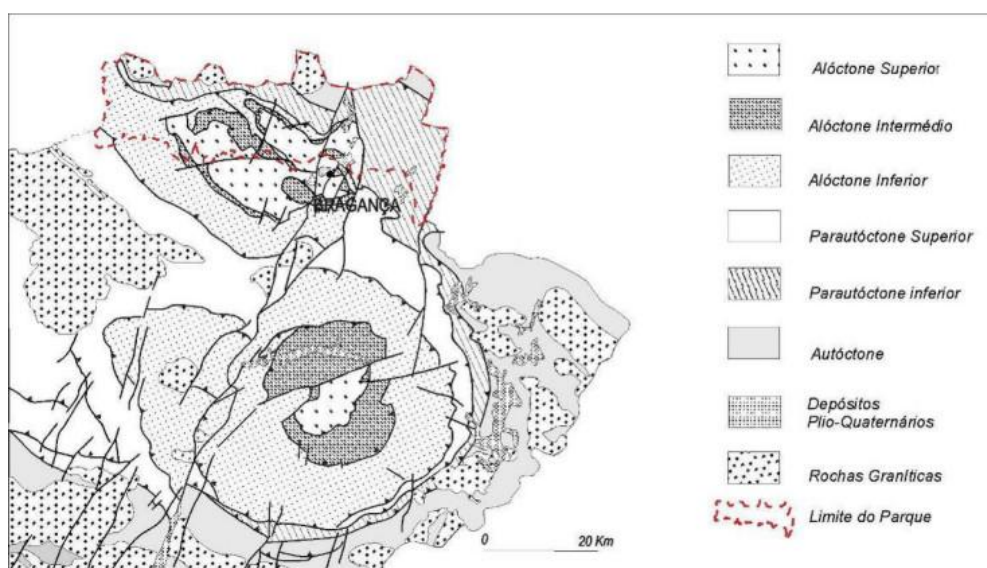


Figura 3.4 – Enquadramento dos diferentes complexos no nordeste transmontano
(<http://portal.icnb.pt/ICNPportal/vPT2007-AP-Montesinho/O+Parque/Valores+Naturais/Geologia+hidrologia+e+clima/>).

3.1.1.1. Complexo autóctone

Conjunto de rochas características da zona Centro-Ibérica em que as rochas do complexo parautóctone se sobrepõem. Neste complexo afloram rochas metassedimentares de idade Silúrica. Verifica-se a seguinte sucessão, da base para o topo: I) xistos ampelitosos, xistos negros e liditos; II) xistos cinzentos, quartzitos, escarnitos, xistos negros e liditos; III) grés negro e ampelitosos.

3.1.1.2. Complexo parautóctone

Os terrenos deste complexo assentam sobre os terrenos autóctones da zona Centro-Ibérica. Estes terrenos apresentam grande afinidade com os terrenos autóctones da zona Centro-Ibérica, podendo ter sido material da mesma margem continental, em que os terrenos autóctones eram os mais próximos (Santos, 1998).

As rochas neste complexo apresentam metamorfismo, em geral, de baixo grau (fácies dos xistos verdes) e dividem-se em cinco formações distintas: (a) formação dos xistos inferiores; (b) formação pelito-grauváquica; (c) formação dos quartzitos superiores; (d) formação dos xistos superiores; (e) formação dos xistos e grauvaques culminantes.

Formação dos Xistos Inferiores: na base desta formação pode encontrar-se xistos filitosos e filitos gresosos, com intercalações de níveis mais gresosos, no topo têm um nível de quartzito deformado seguido de litologias escuras, carbonosas com intercalações de liditos e níveis calcossilicatados. Estas rochas são datadas como sendo do Ordovícico - Silúrico inferior, Landoveriana média (Teixeira, 1981).

Formação Pelito-Grauváquica: esta é a unidade com maior expressividade do complexo parautoctone, onde dominam os xistos filitosos, os grauvaques e os psamitos. As dimensões destas camadas variam ao longo do terreno podendo aparecer como intercalações finas e milimétricas (a oeste da Serra de Santa Comba e a norte da Serra da Garraia - Murça) a bancadas de dimensões métricas (Passos e Francos – Mirandela). Podemos ter associados a estas litologias liditos, xistos carbonosos e vulcanitos ácidos como em Valpaços (Fonte Mercês e Veiga de Lila). A idade desta formação é Ordovícica - Silúrica inferior (CCRN, 2009; Teixeira, 1981).

Formação dos Quartzitos Superiores: encontramos nesta formação afloramentos de quartzitos, proeminentes na paisagem devido à sua resistência. São visíveis na Serra da Garraia - Murça, Santa Comba – Mirandela e Faro – Vila Flor. Os quartzitos são datados de idade Ordovícica - Silúrica superior (Teixeira & Gonçalves, 1980; CCRN, 2009; Teixeira, 1981).

Formação dos Xistos Superiores: formação onde encontramos xistos carbonosos e xistos filitosos de cor variável de escuro a cinzento azulado, com lâminas de siltitos de coloração mais clara e como bastantes intercalações de liditos com graptólitos (CCRN, 2009). As cores negras estão associadas ao conteúdo carbonoso, com afinidades com cristais de pirite. Com a presença de graptólitos nos liditos, sabemos a idade da formação Silúrica, Landoveriana média a superior (Teixeira & Gonçalves, 1980).

Formação dos Xistos e Grauvaques Culminantes: esta unidade é o limite superior do complexo parautoctone, encontra-se limitado pelo complexo alóctone inferior. Aflora em forma de arco na zona do maciço de Morais (Alfaião – Bragança a Vila d'Ala – Mogadouro), na forma de níveis de centímetros até bancadas de metros de xistos filitosos e grauvaques alternados. A idade desta unidade é Silúrica - Devónica inferior devido à sequência flyshóide (CCRN, 2009; Teixeira & Gonçalves, 1980).

Na Galiza encontra-se outra sequência de rochas, como, da base para o topo: gnaisses ocelados ortoderivados, filitos e quartzofilitos, com níveis de metavulcanitos félsicos; filitos negros com lentículas de chertes com idade Silúrica (Santos, 1998).

No complexo parautoctone encontramos xistosidade (S_1 e S_2) com pequena inclinação. Aquando a D_1 , formaram-se dobras deitadas e dobras em bainha, com transporte para SE.

3.1.1.3. Complexo Alóctone

Complexo Alóctone Inferior (CAI)

Na zona de Trás-os-Montes, este complexo denomina-se por Domínio centro-Transmontano, segundo Ribeiro (1974). Este domínio encontra-se instalado sobre o complexo para autóctone.

Apresenta na sua composição testemunho de magmatismo de dois tipos distintos: magmatismo bimodal, mais antigo onde podemos encontrar basaltos alcalinos-transicionais e riolitos peralcalinos, e magmatismo de série toleítica tipo MORB transicional, mais recente, com testemunhos no conjunto de xistos verdes e quartzofiládios culminantes (Santos, 1998). O metamorfismo neste complexo é caracterizado como de alta pressão de fácies de xisto verdes a anfibolítica.

A sua composição litológica apresenta mais semelhanças com a zona de Ossa Morena, é a representação da primeira fase do “rift”, que posteriormente na sua expansão máxima originou o complexo ofiolítico. O complexo alóctone inferior, em Trás-os-Montes, encontra-se nas zonas adjacentes aos maciços de Morais e Bragança, e dividem-se em cinco unidades, da base para o topo: (a) Gnaisses ocelados de Saldanha; (b) formação filito-quartzítica; (c) complexo vulcano-silicioso; (d) formação de Macedo de Cavaleiros e, (e) unidade de Pombais.

Gnaisses Ocelados de Saldanha: forma uma estrutura alongada nos arredores da povoação de Saldanha e representa a camada mais inferior do complexo para autóctone, contactando com este por carreamento. Nesta unidade encontramos gnaisses ocelados com megacristais de quartzo e feldspato. Estes gnaisses formam-se a partir da deformação e metamorfismo de tufos e pórfiros ácidos (CCRN, 2009).

Formação Filito-Quartzítica: a formação filito-quartzítica apresenta-se como uma espessa sucessão de xistos filitosos e quartzosos, filitos e quartzofilitos com níveis de quartzitos sericíticos. Também pode ocorrer grauvaques, intrusões de rochas ácidas, porfíricas e básicas originadas por escoadas efusivas. A idade destas litologias deverá encontrar-se entre o Ordovícico superior e Silúrico inferior (CCRN, 2009).

Complexo Vulcano-Silicioso: este complexo engloba rochas sedimentares e rochas vulcânicas de várias origens. Da base até ao topo é formada por xistos verdes cloríticos ou cinzentos sericíticos, com zonas de intercalações de rochas básicas hiperalcalinas e alcalinas intrusivas e efusivas (Teixeira & Gonçalves, 1980), como se observa em Quintela de Lampaças; seguidos de metavulcanitos intermédios, tufos ácidos, cherts hematíticos e liditos; no topo encontramos lenticulas de calcários negros recifais, calcoxistos e grauvaques. Neste complexo encontraram-se graptólitos de idade Silúrica (CCRN, 2009).

Formação de Macedo de Cavaleiros: esta formação sobrepõe-se ao complexo vulcano-silicioso, onde ocorrem na base, xistos filitosos de cor cinzenta escura e violeta com intercalações de xistos negros e siltitos, e superiormente ocorre tufitos esverdeados, vulcanitos ácidos com intercalações de lavas básicas (CCRN, 2009; Teixeira & Gonçalves,

1980). No topo desta formação encontram-se depositados xistos de metadiabases e metagabros, que se podem observar em Vale Benfeito. Esta formação deverá ter idade silúrica superior ao Llandoveryano superior (CCRN, 2009; Teixeira & Gonçalves, 1980).

Unidade de Pombais: a unidade de Pombais encontra-se separada, por cavalgamento, das restantes formações do complexo alóctone inferior. Nesta unidade ocorrem xistos verdes e metavulcanitos básicos do tipo MORB (formações gabro-dioríticas) (Teixeira & Gonçalves, 1980). Nesta formação começa a formação de crosta oceânica consequência da abertura do Rift intracontinental. As rochas apresentam idade entre 385 e 390 Ma ou seja, Devónico Médio (CCRN, 2009).

Na Galiza, o complexo alóctone inferior encontra-se nas zonas envolventes do Maciço de Ordenes, na banda de Malpica-Tui e a unidade Espasante (próximo Maciço de Cabo Ortegal). Nestas zonas ocorrem essencialmente ortognaisses peralcalinos-alcálinos e calco-alcálinos, metabasaltos, liditos e paragnaisses com corpos eclogíticos, de idade ordovícica média a superior (Santos, 1998).

Este complexo foi afetado por três fases de deformação (D), em que na deformação D₁ o cisalhamento é para E e SE, com formação de dobras deitadas; a deformação D₂ provoca dobras com vergência para E; a terceira deformação, D₃, origina dobras verticais com direção NW-SE (Santos, 1998).

Complexo Ofiolítico (CO)

Este complexo apresenta litologias características de crosta oceânica, em que ocorrem da base para o topo: metaperidotitos, *flaser* gabros anfibolitizados e anfibolitos. Estas camadas estão mais conservadas no Maciço de Morais nas unidades de Izeda e de Morais-Talhinhas (domínio dos gabros e rochas ultramáficas) (CCRN, 2009).

Os metaperidotitos que ocorreu nesta zona são dunitos, herzburgitos e serpentinitos xistificados. Enquanto no *flaser* gabros (metagabros), ocorreu estruturas em forma de diques félsicos de metaplagiograníticos, na zona de transição entre este e os anfibolitos. Esta camada é do tipo MORB-N. Na camada superior, anfibolitos, ocorrem camadas espessas com registos da sua estrutura original em dique, mas estes encontram-se deformados (Santos, 1998; CCRN, 2009).

No complexo Ofiolítico ocorreu metamorfismo pré-orogénico e orogénico que transformou as rochas pré-existentes. O metamorfismo pré-orogénico é um metamorfismo hidrotermal enquanto o metamorfismo orogénico apresenta fácies de xistos verdes nos níveis superficiais e de fácies anfibolíticas nas zonas inferiores do complexo e nos contactos com os gabros. Na zona do maciço de Ordenes na unidade de Sierra de Careón-Bazar pode-se encontrar zonas de metamorfismo da fácies granulíticas (Santos, 1998).

A datação do complexo é semelhante para cada maciço, desde Morais e Bragança em que Ribeiro (1974) sugere idade ordovícica superior a devónica inferior; em Cabo Ortegal (unidade de Moeche) em que ocorreram sobre as rochas basálticas, depósitos de calcários

pelágicos com fósseis que datam do Silúrico-Devónico; no Maciço de Ordenes a datação encontrada foi Devónica.

O complexo ofiolítico tem testemunhos de quatro fases de deformação (D) que se caracterizam por: D1 - xistosidade subhorizontal com lineação de estiramento E-W; D2 - dobras conjugadas, poliaxiais e policlinais com vergência para o interior do maciço; D3 - ondulação ligeira sem clivagem; D4 - *Kinks* e dobras em harmónio, com planos axiais subverticais com direção NNE-SSW (Santos, 1998).

Complexo Alóctone Superior (CAS)

Este complexo encontra-se depositado sobre o complexo ofiolítico e entre estes existe um plano de carreamento. Está bem representado nos quatros maciços principais da zona Galiza-Trás-os-Montes: Bragança, Morais, Cabo Ortegal e Ordenes (CCRN, 2009). Em Morais e Ordenes, ocorreu na base, gnaisses quartzo-feldspáticos, granulitos máficos, blastomilonitos, peridotitos com granadas e, por vezes, gabros coroníticos e gabros anfibolitizados (CCRN, 2009). Na parte superior ocorrem micaxistos de Lagoa e ortognaisses ocelados de Lagoa intruídos por diques máficos, com metamorfismo da fácies anfibolítica.

No Maciço de Bragança e Cabo Ortegal encontramos litologias distintas como, paragnaisses intercalado com eclogitos e migmatitos, granulitos máficos, blastomilonitos, granulitos félsicos e metaperidotitos, rochas que sofreram um metamorfismo de alto grau, e contem intrusões máficas a ultramáficas (fácies granulítica a anfibolítica) (CCRN, 2009; Teixeira & Gonçalves, 1980).

As intrusões máficas – ultramáficas podem ser: doleritos anfibolitizados em forma de diques e soleiras, que próximos dos micaxistos de Lagoa formam derrames de lava; gabros anfibolitizados e gabros coroníticos de termos olivínicos e anortosíticos encontram-se bem representados na unidade de Caminho Velho do Maciço de Bragança; piroxenitos com granada e websteritos que se encontram nos peridotitos com formas de veios e leitos de pequenas dimensões; peridotitos com composição harzburgítica e lherzolítica que podem ter associadas cumulos olivínicos serpentinizados com cromititos e minerais de platina (sinforma de Vila Boa de Ousilhão) (CCRN, 2009; Teixeira & Gonçalves, 1980).

A formação de micaxistos de Lagoa consiste numa sequência de xistos fílitosos listados e esverdeados e siltitos intercalados com grauvaques quartzosos, tufos e rochas calcossilicatadas. Apresenta idades entre Câmbrio superior - Ordovício inferior. Contacta com a formação de gnaisses ocelados de Lagoa, por falha normal (CCRN, 2009).

Na formação de gnaisses ocelados de Lagoa ocorreu ortognaisses milonitizados com grão pequeno mas nos contactos com o granulitos máficos apresenta grão de grandes dimensões (CCRN, 2009). Os gnaisses quartzo-feldspáticos ocorrem na unidade de vale da Porca no Maciço de Morais. Os paragnaisses com “boudins” de eclogitos aparecem no sinclinal Parâmio-Baçal (Bragança). Os migmatitos encontram-se em Gimonde. Na camada mais basal ocorre os peridotitos com granada, serpentinizados e com xistosidade. Esta

camada foi identificada nas proximidades do rio Sabor, na unidade de Vinhais (CCRN, 2009).

3.2. Recursos Minerais

Na zona trasmontana existem varias explorações mineiras e pedreiras, algumas ainda em atividade e outras abandonadas ao fim de alguns anos de exploração (Figura 3.5 e Quadro 3.1). Dentro das pedreiras destacam-se as de rochas ornamentais de exploração de granitos (Romeu, Carrazeda de Ansiães, Vimioso, Vila Pouca de Aguiar, Chaves), de calcários (S. Pedro de Sarracenos), ardósia (Montesinho), de serpentinitos (Donai), peridotitos (Rica Fé) e de xisto (Gimonde) (CCRN, 2009, Teixeira & Gonçalves; 1980).

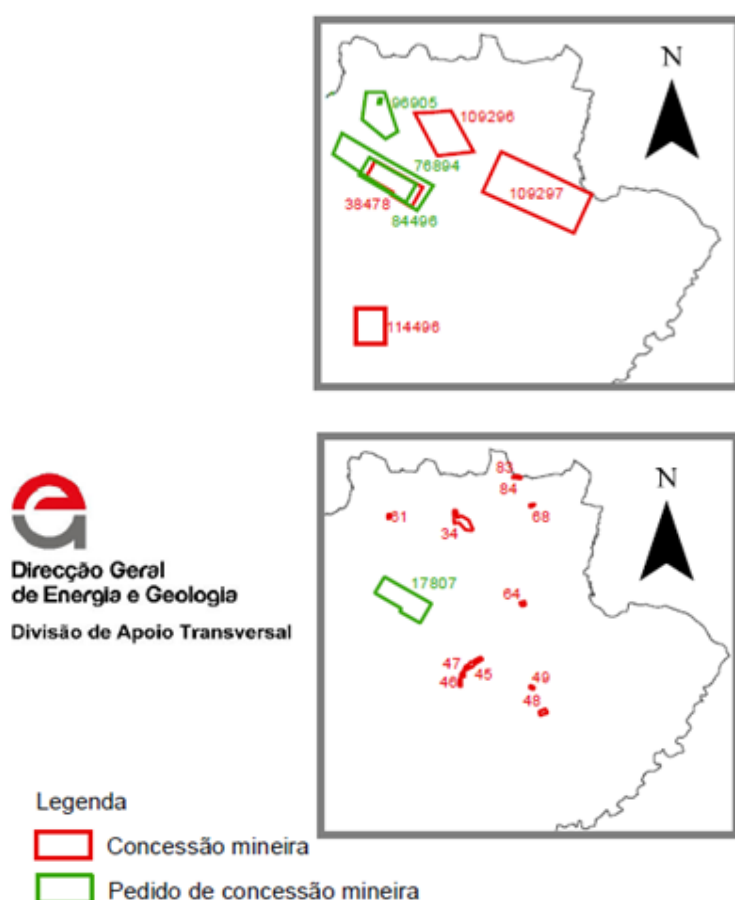


Figura 3.5 – Localização dos locais em prospeção e pesquisa de depósitos minerais (a) e das concessões mineiras (b) à data de 12 de Abril de 2012 segundo a DGEG (informação disponibilizada pela em <http://www.dgeg.pt/>).

Quadro 3.1 – Concessões mineiras no distrito de Bragança (informação disponibilizada pela DGEG em <http://www.dgeg.pt/>).

N.º	Denominação	Empresa Concessionária	Substância	Situação
34	Sete Fontes	Comital - Companhia Mineira de Talcos, S.A.	Talco	Concedido
45	Salselas	Mitalco - Minas de Talco de Portugal, Lda.	Talco	Concedido
46	Vale da Porca	Mitalco - Minas de Talco de Portugal, Lda.	Talco	Concedido
47	Prado	Mitalco - Minas de Talco de Portugal, Lda.	Talco	Concedido
48	Talhas	Mitalco - Minas de Talco de Portugal, Lda.	Talco	Concedido
49	Talhinhas	Mitalco - Minas de Talco de Portugal, Lda.	Talco	Concedido
61	Lomba Grande	Empresa Mineira da Serra do Cercal, S.A.	Au e Ag	Concedido
64	Teixugueiras	Marcolinos - Sociedade Industrial de Estanhos, Lda.	Sn e W	Concedido
68	Alto da Carroceira	Comital - Companhia Mineira de Talcos, S.A.	Ba	Concedido
83	Vale da Formiga	Sociedade Mineira de França, Lda.	Sn	Concedido
84	Portelo N.1	Sociedade Mineira de França, Lda.	Sn	Concedido
17807	Rebordelo-Murçós	MTI - Mineira de Vinhais, S.A.	Sn e W	Pedido

Em relação às explorações mineiras estas estão relacionadas com as mineralizações associadas a filões de quartzo, tais como Ouro (Babe - Bragança e Lomba Grande - Vinhais), cassiterite (Montesinho, Ervedosa, Ribeira-Parada, Paredes-Teixugueiras - Bragança; e em Rebordelo - Vinhais), Pb e Sb (Quintanilha, Devesa de Cima e Carreirão de Ferral, Bragança), volframite e scheelite (Murçós-Agrochão, Bragança) e quartzo, arsenopirite, pirite, blenda, galena, ouro, carbonatos, sericite, clorite entre outros em França, Bragança. Outras explorações existentes na área são de barite (Sete Fontes e em Alto da Carroceira, Bragança), talco (Bragança-Vinhais), amianto (Bragança), cromite em rochas básicas e ultrabásicas (Bragança-Vinhais e Morais), ferro (Marão em camadas magnetíticas), "iron stones" (Moncorvo-Guadramil) e a ocorrência de urânio (CCRN, 2009; Teixeira & Gonçalves, 1980).

Quadro 3.2 – Prospeção e pesquisa no distrito de Bragança (informação disponibilizada pela DGEG em <http://www.dgeg.pt/>).

N.º	Titular	Área	Substância	Situação	Distrito
38478	MTI - Mineira de Vinhais, Lda.	Rebordelo Murçós	Sn e W	C	Bragança
76894	EDM -Empresa de Desenvolvimento Mineiro, S.A.	Tuela	Sn, W, Au, Ag, Cu e sulfuretos associados.	P	Bragança e Vila Real
84496	References & Coordinates Consultores, Lda	Tuela-Agrochão	Sn, W, Cu, Zn, Ta, Ni, Ag e Au	P	Bragança
96905	Maepa - Empreendimentos Mineiros e Participações, Lda.	Candedo	Pb, Zn, Cu, Au e Ag	Pub.	Bragança
109296	EDM - Empresa de Desenvolvimento Mineiro, S.A.	Pingarela	Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Re, Au, Ag, Ni, Co, Cu e Cr	C	Bragança
109297	EDM - Empresa de Desenvolvimento Mineiro, S.A.	Argozelo	Sn, W, Au, Ag, Cu e sulfuretos associados	C	Bragança
114496	Minaport - Minas De Portugal, Lda.	Mirandela	Cu, Pb, Zn, Au e Ag	C	Bragança

C - Concedido; P - Pedido; Pub. - Em publicação

3.3. Pedologia

O solo é um dos componentes fundamentais para apoiar a vida no planeta. É constituído, como anteriormente referido, por partículas minerais, matéria orgânica, ar e água e apresentando uma pequena espessura na superfície da crosta da Terra (European Soil Bureau European Commission, 2005).

A degradação do solo é geralmente desacompanhada, dado, salvo raras exceções, ser um processo lento que não tem efeitos drásticos imediatos (COM-46, 2012).

As propriedades e características de um solo dependem de vários fatores tais como: natureza do material parental, o relevo, o clima, a vegetação, o tempo, o regime hídrico, o que dada a diversidade destes aspetos em território nacional leva à existência de uma grande variedade de solos (Inácio Ferreira, 2004). A classificação dos solos continua a ser um assunto controverso, contudo a grande maioria dos países adota a classificação da FAO/UNESCO (1974 e 1988). A variedade e complexidade dos solos nacionais é bem visível na Carta dos Solos de Portugal na escala 1:1.000.000 (Cardoso et al., 1971) e da qual se apresenta na figura 3.6 uma adaptação, que utiliza a legenda e cores da Carta de Solos do Mundo segundo a classificação da FAO (1988).

Neste trabalho a caracterização dos solos presentes nesta região é elaborada com base nas descrições efetuadas por Cardoso et al. (1973), Fonseca & Marado (1991), Darnley et al. (1995), Agroconsultores e COBA (1991), Martins & Lourenço (2012), ainda apoiada na legenda da FAO (1988) e no Atlas de Solos da Europa (European Soil Bureau European Commission, 2005) e em algumas observações efetuadas aquando da amostragem. Optou-se por ter como base de trabalho a Carta de Solos de Portugal na escala 1:1.000.000 (Cardoso et al., 1971) uma vez que esta carta foi elaborada como sendo a contribuição portuguesa para a Carta de Solos do Mundo adotando as normas e legenda da FAO. Conforme se pode constatar na figura 3.6, na área de estudo deste trabalho, distrito de Bragança, os Grupos de Solos dominantes são os Cambissolos seguidos por Leptossolos.

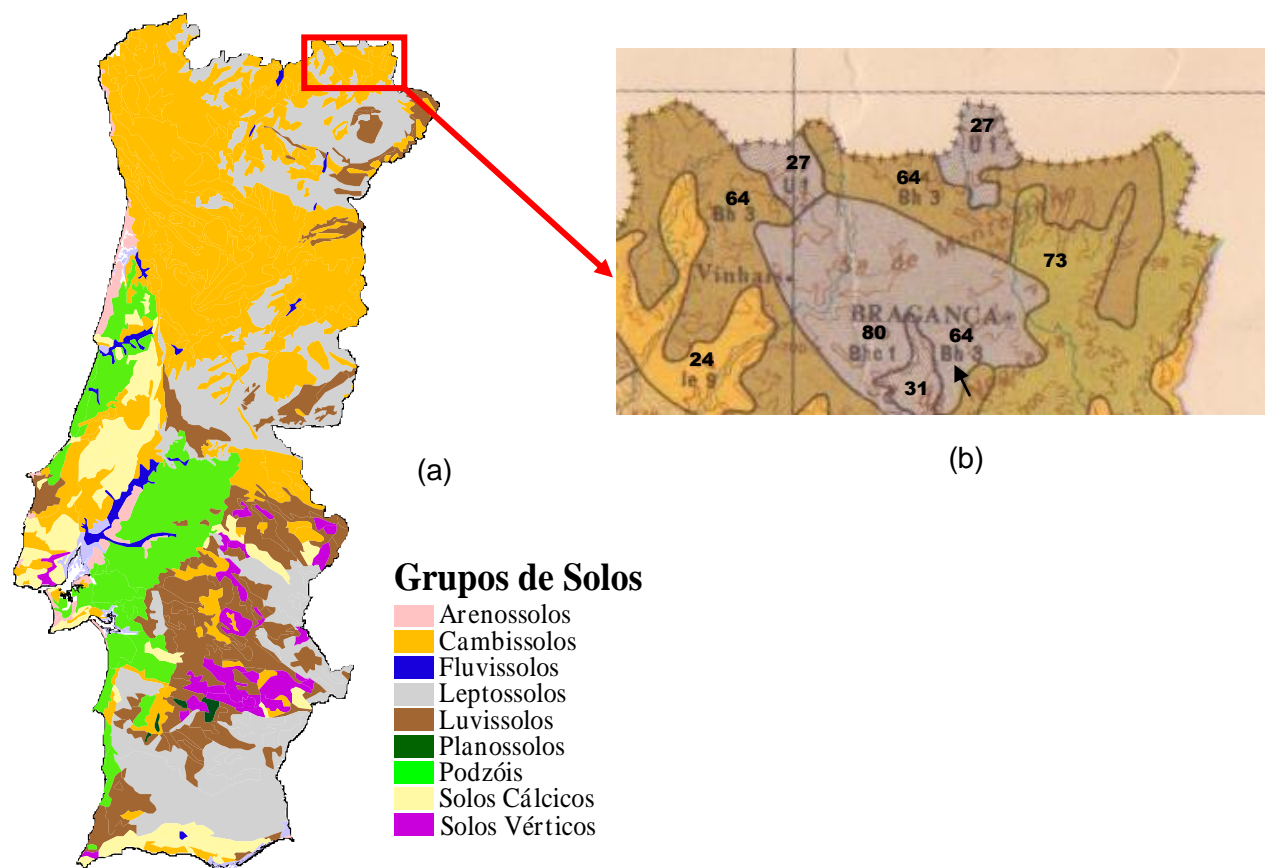


Figura 3.6 – (a) Carta de Solos de Portugal (Inácio Ferreira (2004) adaptada da carta proposta por Cardoso et al., 1971); (b) Carta de solos da região de Bragança-Vinhais (extraída da carta de solos na escala 1:1000000 de Cardoso et al., 1971). As manchas 64, 73 e 80 têm como Grupo de Solo dominantes os Cambissolos e as manchas 24, 27 e 31 os Leptossolos.

3.3.1. Cambissolos

Genericamente os Cambissolos são caracterizados por terem um horizonte B câmbico e um horizonte A ócrico ou úmbrico, ou mólico sobre um horizonte B câmbico com uma saturação em bases inferior a 50%. O horizonte B é descrito com tendo uma textura arenosa-franca ou mais fina com alteração moderada pois apresenta uma coloração avermelhada (ferro libertado), formação de argilas e tem ausência da estrutura da rocha-mãe (Inácio Ferreira, 2004). É o solo mais representado em Portugal e a sua origem é muito variada tanto em relação à rocha-mãe, ao clima, e ao relevo da zona. Segundo Cardoso et al., (1971, 1973 e 1974) é referida a existência de Cambissolos êutricos, Cambissolos dístricos, Cambissolos cálcicos, Cambissolos húmicos e Cambissolos crómicos, sendo estes dois últimos os predominantes na zona de estudo e para os quais se referem as principais propriedades e características.

Cambissolos húmicos- São os Cambissolos mais frequentes em Portugal, ocupando cerca de 15 % do território nacional (Cardoso et al., 1973 e 1974). Possuem um horizonte A úmbrico ou um horizonte A mólico assente sobre um horizonte B câmbico com uma saturação em bases inferior a 50%; não têm propriedades vérticas nem propriedades ferrálicas no horizonte B câmbico. Podem não possuir um horizonte B câmbico se o horizonte A úmbrico apresentar uma espessura superior a 25 centímetros.

Cambissolos crômicos- Cambissolos que possuem um horizonte A ócrico e uma saturação em bases de 50%, ou mais, pelo menos entre os 20 e 50 cm a partir da superfície, não sendo calcários nesta zona e que possuem um horizonte B câmbico com uma cor castanha forte a vermelha.

Analisando a figura 3.6 (b) verifica-se que a quase totalidade da zona em estudo se encontra na mancha com a referência 80. Segundo Cardoso et al., (1973 e 1974), esta mancha é constituída por Cambissolos húmicos em parte fase delgada (80%) sendo que destes 50% estão classificados como Cambissolos húmicos crômicos (Figura 3.7). Nas manchas com referências 73 e 64 o solo dominante também é o Cambissolo húmico, seguido por Leptossolos e Luvisolos, estes últimos com muito pequena expressão. Segundo Martins e Lourenço (2012), a área ocupada por estas manchas de solos encontra-se em zonas climáticas classificadas como Terra Fria do Planalto ($10\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 12.5\text{ }^{\circ}\text{C}$) e com precipitação anual entre 1000 e 1200 mm. Apresentam superfícies onduladas a muito onduladas ou acidentadas com declives moderados a fortes. Trata-se de solos derivados de rochas básicas (e metabásicas) com uma erodibilidade (definida em função da granulometria, da estrutura, da matéria orgânica, permeabilidade e da litologia) média/alta e sem aptidão para a agricultura ou mesmo, em alguns casos, para a pastagem melhorada.

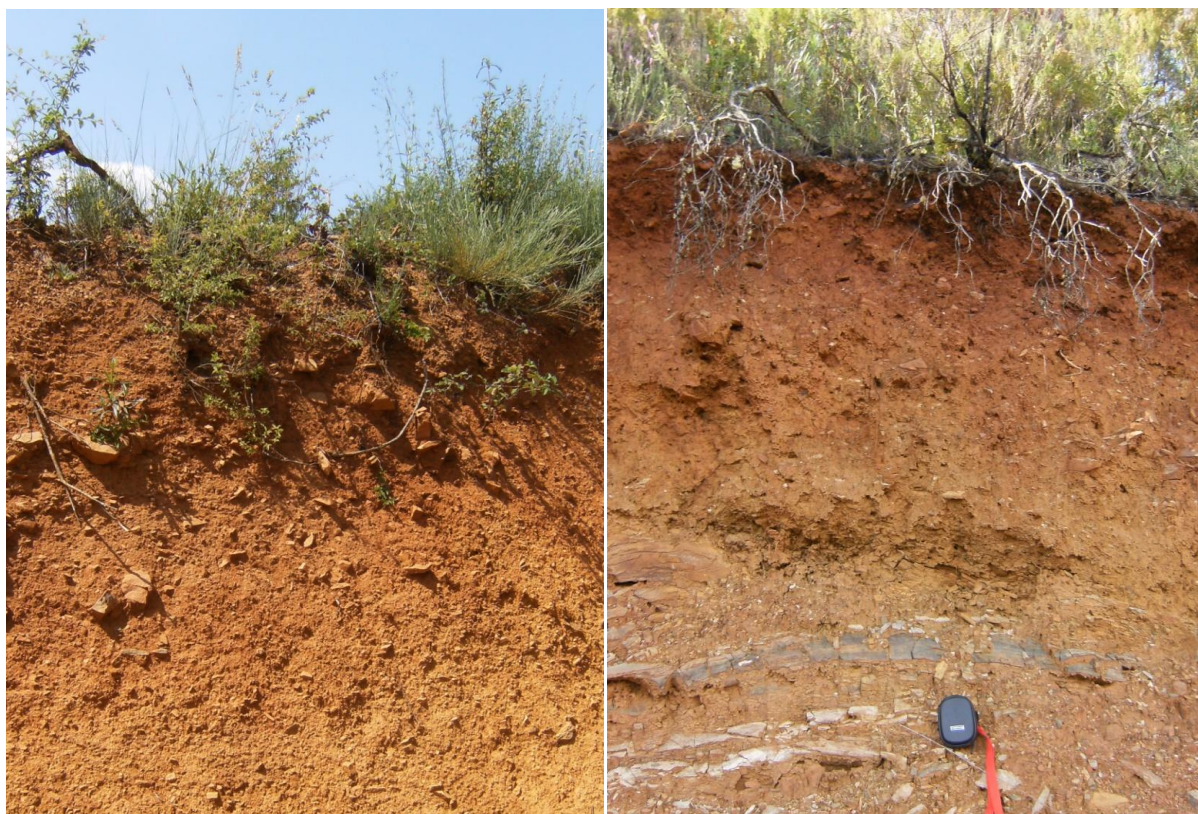


Figura 3.7 – Alguns aspetos dos Cambissolos encontrados na zona de estudo (Bragança-Vinhais).

3.3.2. Leptossolos

Um **Leptossolo** é um solo incipiente e muito delgado sobre rochas consolidadas essencialmente metassedimentares e solos pedregosos e/ou rochoso com menos de 20% (volume) de terra fina. É um solo comum em zonas de média e alta altitude com forte erosão (zonas montanhosas) (IUSS Working Group WRB, 2006). Alguma acumulação de matéria orgânica e uma ligeira meteorização são praticamente as únicas características observáveis dada a fraca espessura do solo. Tem um horizonte A mólico, úmbrico ou ócrico e por vezes um horizonte câmbico (Inácio Ferreira, 2004). São solos de pouca fertilidade, especialmente pela sua pequena espessura efetiva.

Existem três tipos de Leptossolos: os êutricos (mais representados em Portugal) com um horizonte A ócrico e com saturação em bases igual ou superior 50% a superior em todo o perfil; os dístricos que tem um horizonte A ócrico e uma saturação menor que 50% pelo menos em alguma parte do solo (fraca expressão); e os úmbricos com um horizonte A úmbrico e normalmente associados a Cambissolos húmicos (Inácio Ferreira, 2004).

Na carta 1:1000000 (Figura 3.6 b) verificamos a existência de três manchas de Leptossolos (referência 24, 27 e 31) ocupando uma área bastante inferior à dos Cambissolos (Figura 3.8). As manchas 27 e 31 foram classificadas como Rankers e a 24 como Litossolos êutricos nesta carta.

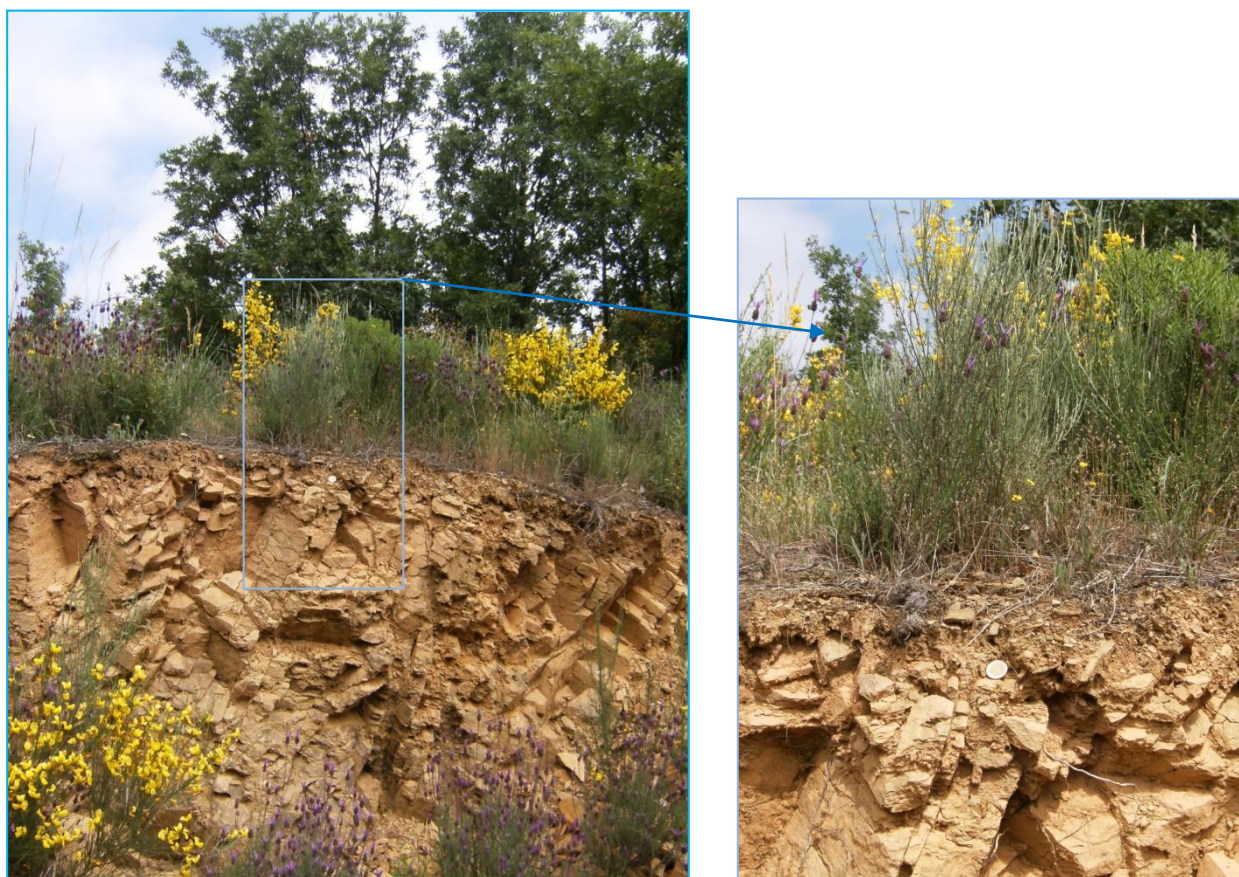


Figura 3.8 – Alguns aspetos dos Leptossolos encontrados na zona de estudo (Bragança-Vinhais).

O Quadro 3.3 apresenta os valores médios obtidos para os Cambissolos e Leptossolos portugueses propostos por Inácio Ferreira (2004) para os elementos em estudo neste trabalho assim como os limites legislados em Portugal e os valores legislados em outros países, como o Canadá, Holanda e País Basco.

Quadro 3.3 – Valores tabelados para os solos Portugueses (teores máximos em solos para a aplicação de lamas), Canadianos (limites da qualidade do solo para a proteção ambiental e saúde humana), Holandeses (valores de intervenção nos solos) e comunidade autónoma do País Basco (a - valores indicativos de prevenção e correção de contaminações de solos e b – valores de proteção da saúde humana, em solos).

mg kg ⁻¹	CB ²	LP ²	Valor limite legislados para solos agrícolas para uso de lamas ¹			Valores propostos para solos portugueses ²			Canada ³	Holanda ⁴	País Basco ⁵	
			pH < 5.5	5,5 <pH<7.0	pH>7	VF	VG	VGE			(a)	(b)
As	17	12	-	-	-	11	22	29	12	76	23	30-200
Co	6	16	-	-	-	8	19	48	40-300	190	6	-
Cr	16	29	50	200	300	21	43	106	64-87	190 (III) 78 (VI)	25	90-550
Cu	13	26	50	100	200	16	35	52	63-91	190	10	-
Ni	10	32	30	75	110	16	43	82	50	100	12	110-800
Pb	24	25	50	300	450	21	34	35	70-600	530	16	120-1000
V	26	30	-	-	-	27	51	156	130	-	-	-
Zn	61	69	150	300	450	55	85	149	200-360	720	50	-

¹ DL 276, 2009; ²Valores propostos por Inácio Ferreira (2004): VF - valor de fundo geoquímico; VG - valor guia; VGE - valor guia em solos enriquecidos; ³CCME (2011); ⁴VROM (2009) (valores propostos tendo como referência os teores de argila de 25% e de matéria orgânica 10%); ⁵ BOPV - Boletín Oficial del País Basco (2005); mediana das concentrações para CB – Cambissolo; LP - Leptossolo.

Os valores apresentados no Quadro 3.3 constituem um conjunto de informação variada onde se destacam alguns valores de referência e permissíveis que poderão ter aplicação na interpretação dos resultados obtidos no âmbito do presente trabalho. São considerados os valores da mediana para Cambissolos (CB) e Leptossolos (LP) obtidos por Inácio Ferreira (2004) para os solos Portugueses, já que como foi referido anteriormente são os tipos de solos que se encontram na área de estudo. São ainda referidos outros valores propostos para os solos nacionais como o valor de fundo (VF), valor guia (VG) e valor para solos enriquecidos (VGE) para diferentes elementos químicos de impacto ambiental (Inácio Ferreira, 2004).

Por outro lado, e uma vez que não existe legislação específica para a avaliação de locais contaminados no nosso país referem-se os valores estabelecidos no decreto-lei DL 276/2009, para solos agrícolas onde sejam aplicadas lamas e que se apresentam em função do pH do solo, e ainda alguns valores retirados de legislações internacionais. Os valores Canadianos (CCME, 2011) referidos como os limites da qualidade do solo para a proteção ambiental e saúde humana, para uso agrícola a industrial (sendo que os solos destinados a uso industrial são os que podem apresentar concentrações mais elevadas). A legislação Holandesa (VROM, 2009) apresenta valores a partir dos quais os solos necessitam de intervenção e por fim os valores publicados no País Basco (BOPV, 2005) apresentados como valores indicativos de prevenção e correção de contaminações de solos e os valores para a proteção da saúde humana em solos de uso industrial, parques públicos, infantis, urbanos e ainda para outros usos.

Capítulo 4 – Amostragem e Métodos

Para realizar o estudo dos elementos de impacte ambiental na zona escolhida (nordeste transmontano), procedeu-se a uma recolha, de forma aleatória, de amostras de solo, e de plantas aromáticas.

4.1. Amostragem de solo e plantas

A amostragem foi efetuada ao longo da estrada nacional N103 (9 amostras), que une Vinhais a Bragança, na estrada nacional N103-1 (3 amostras) de Bragança em direção a Espanha e em caminhos secundários (6 amostras). A amostragem realizou-se em 18 locais conforme ilustra a figura 4.1.

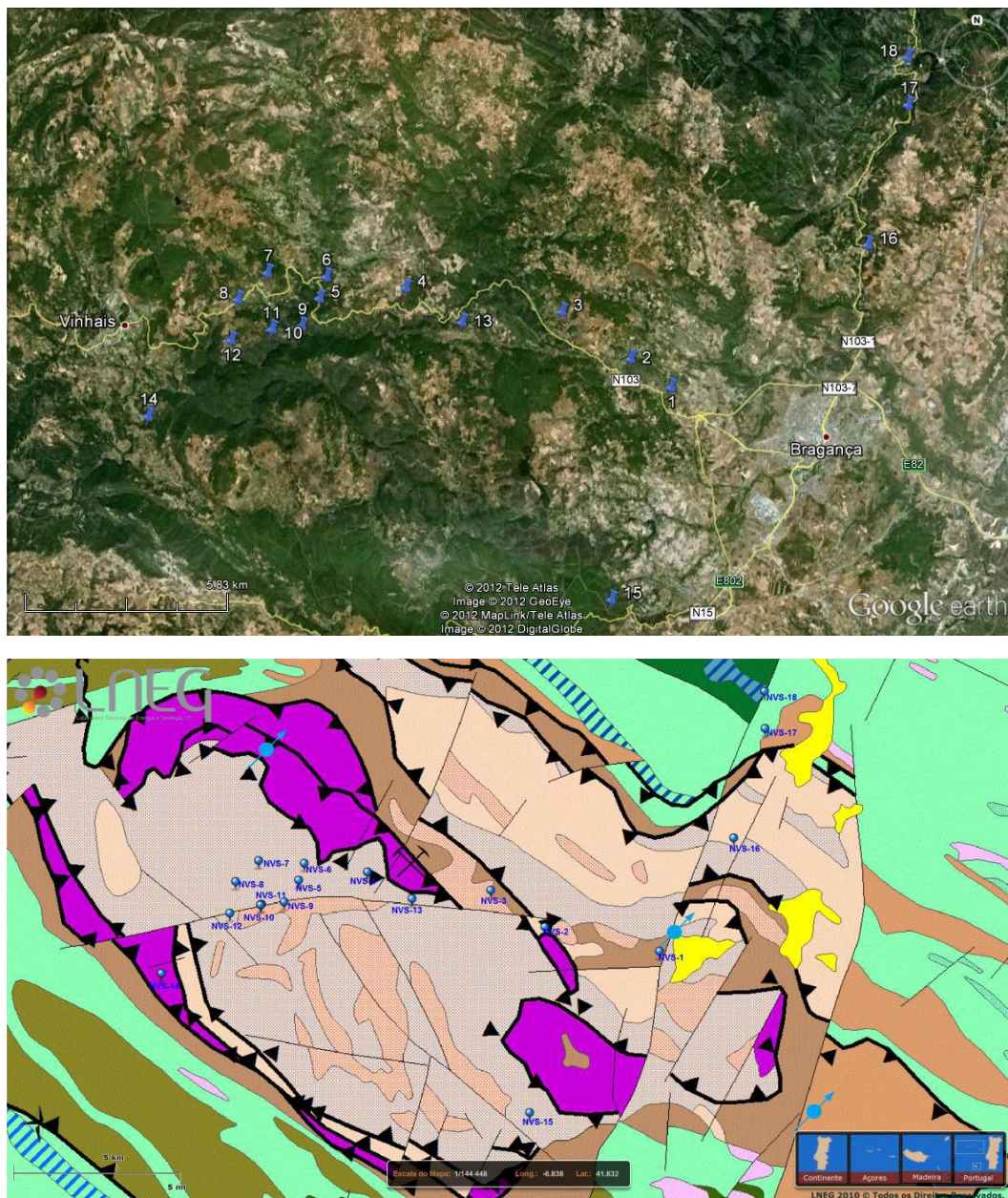








Figura 4.1 – (a) Imagem do *Google Earth* da área em estudo com a indicação dos locais de amostragem; (b) Sobreposição dos locais de amostragem com o enquadramento geológico - Carta Geológica de Portugal 1:500000. (legenda definida com base nos dados disponibilizados no site <http://geoportal.lneg.pt/geoportal/mapas/index.html>).

Geologicamente esta região localiza-se no Maciço de Bragança – Vinhais. O Quadro 4.1 apresenta a correspondência entre os locais de amostragem e a respectiva litologia.

Quadro 4.1 – Apresenta a correspondência entre os locais de amostragem e a respectiva litologia.

Geologia	Amostras
 Quartzofilitos e Xistos Verdes	NVS-1, NVS-3
 Gnaisses de Bragança	NVS-16
 Granulitos Máficos	NVS-4, NVS-5, NVS-7, NVS-8, NVS-15
 Metaperidotitos	NVS-9, NVS-10, NVS-11, NVS-12
 Anfibolitos às vezes retromorfizados	NVS-2; NVS-6; NVS-13; NVS-14
 Arenitos, Calcoxistos e Xistos Negros	NVS-17, NVS-18

Em todos os locais de amostragem procedeu-se à recolha de uma amostra de solo compósita (aproximadamente de 25m² – 5x5m) superficial de 15 cm e três amostras de plantas, uma de cada espécie mencionada, sempre que estas estivessem disponíveis. As amostras de solo e de plantas, foram guardadas separadamente em sacos de plástico devidamente identificados para posterior tratamento físico em laboratório.

4.1.1. Espécies aromáticas selecionadas neste estudo

As plantas aromáticas e medicinais (PAM) são utilizadas desde sempre no Mundo, são contemporâneas do *Homo sapiens* (Fernandes, 2010) devido as suas características terapêuticas, aromáticas e condimentares (Vila Boa et al., 2007; Albano & Miguel, 2011). O Homem no início da Humanidade dependia da vegetação para alimento, como medicamento, para construção de abrigos e para o aquecimento. Por vezes, a sua queima era associada a rituais sagrados; assim queimavam-se as PAMs com cheiro agradável quando se queria agradar os deuses bons e as PAMs com cheiro desagradável para afastar os animais, inimigos e deuses maléficos (Fernandes, 2010). Existem indícios que as civilizações Grega e Romana usavam estas plantas em banhos aromáticos, com cominhos, incenso e tomilho para o tratamento de doenças ginecológicas. Já na China e Índia usavam-nas para a prevenção de várias doenças e na Idade Média e no Renascimento utilizavam as PAMs para a elaboração de fórmulas mágicas para tratamentos de saúde (Fernandes, 2010).

As PAMs têm-se transformado num recurso terapêutico alternativo para tratamento e prevenção de doenças (Albano & Miguel, 2011), com grande aprovação pela população e recentemente pela comunidade médica; contudo deve ser sempre investigada a sua atividade biológica e comprovada a sua eficiência e segurança no seu uso (Fernandes, 2010). Estas plantas são frequentemente utilizadas na prevenção de doenças cardiovasculares, carcinogénicas, inflamações e aterosclerose (Albano & Miguel, 2011).

Em Portugal, o uso de PAMs tem aumentado, pois existe maior divulgação das suas capacidades e por conseguinte as pessoas aderem com mais vigor. A sua utilização nos

últimos anos é muito mais vasta podendo referir-se de entre outros o uso na culinária, perfumaria, medicina, cosmética, repelentes, pesticidas e ainda para fins ornamentais (Vila Boa et al., 2007). A flora portuguesa é muito rica em plantas ornamentais e medicinais, algumas endémicas, e o seu cultivo pode tornar-se de grande importância económica, social e ambiental (Vila Boa et al., 2007) e de desenvolvimento para as comunidades rurais.

As plantas selecionadas para este estudo foram: *Lavandula stoechas* L. (alfazema), *Thymus mastichina* L. (tomilho) e *Cistus Ladanifer* L. (esteva).

4.1.1.1. *Lavandula stoechas* L. (nome vulgar - alfazema)

É um arbusto perene que cresce em comprimento e largura por volta de 30-100 cm, apresenta folhas acinzentadas (lineares ou lanceoladas e mais ou menos enroladas) de dimensões 1 a 4 cm de comprimento e flores de cor rosa a roxo (púrpura claro), organizadas em brácteas de 2 cm de comprimento, que têm dimensões variável com a sua posição na planta; 4-8 mm de comprimentos quando se encontram das partes laterais dos caules, mas as flores que se encontram nas extremidades superiores destes apresentam um comprimento de 10-50 mm (Figura 4.2).

Esta espécie de lavanda ostenta duas subespécies: *stoechas pedunculata* L., nativa em regiões do Mediterrâneo e Arábia (Gilani et al., 2000), como na costa de Marrocos e Espanha, e a subespécie *stoechas luisieri* L. que difere da antes referida, pois tem menos pétalas e podem-se encontrar essencialmente em Portugal e regiões adjacentes de Espanha.

Reino: Plantae
Divisão: Angiospermas
Classe: Eudicots
Subclasse: asterids
Ordem: Lamiales
Família: Lamiaceae
Gênero: *Lavandula*
Espécie: *L. stoechas*
Nome binomial: *Lavandula stoechas* L.



Figura 4.2 – *Lavandula stoechas* L. (foto retirada de <http://www.demosevs.org.uk/creteflora.htm>).

O seu habitat natural é em locais secos, charnecas, clareiras, pinhais, sobreiral, azinhal e carvalhal, com solos pobres, siliciosos e ácidos ou neutros. A sua floração acontece nos meses de Fevereiro a Julho. Existem culturas de lavanda como planta ornamentais, mas

alguns países já declararam esta planta como invasora (exemplo) na Austrália e como erva daninha, (exemplo na Espanha).

Esta planta é utilizada em infusões para tratar dores de cabeça, irritabilidade, resfriados febris, doenças do foro respiratório (Carvalho, 2006), sistema nervoso central, epilepsia, redução do nível de açúcar no sangue, sedativos noturnos (Gilani et al., 2000) e náuseas. Exteriormente é aplicado em feridas, dores reumáticas, perfumes e cosmética; o óleo essencial é utilizado em aromaterapia pois tem efeitos relaxantes (Cavanagh & Wilkinson, 2002; Gilani et al., 2000) e como repelente de insetos. Comercialmente é usado em purificadores de ar e inseticidas.

Ao longo dos tempos a *Lavandula stoechas* L. tem sido usada na medicina tradicional, para a prevenção de convulsões (Gilani et al., 2000). Um estudo confirmou este efeito uma vez que o extrato aquoso das flores (600 mg kg^{-1}) demonstrou diminuir expressivamente a gravidade e aumentar o efeito de latência do início das convulsões. Em ensaios em ratos, a administração de *Lavandula stoechas* L., produziu relaxamento (dose $0.1 - 1 \text{ mg mL}^{-1}$) (Vyawahare et al., 2007). A *Lavandula stoechas* L. é considerada a mais tóxica das lavandas, pois grandes quantidades do seu óleo essencial é um veneno narcótico e também pode causar dermatites, e nunca se deve consumir em estado puro mas sempre diluído. Também existem indicações de que interage com medicamentos potenciando o efeito destes ou diminuindo-o.

4.1.1.2. *Thymus mastichina* L. (nome vulgar – tomilho)

Thymus mastichina L. conhecido por tomilho (Figura 4.3), bela-luz, sal-puro (Fernandes, 2010) ou erva-ursa/erva-urza (Carvalho, 2006), é considerado um pequeno arbusto de 10-30 cm com folhas verdes simples aromáticas, de dimensões $7 \times 1 \text{ mm}$ e com flores pequenas brancas, aglomeradas numa “cabeça” globosa ao longo da planta com 3-4 mm de tamanho (Fernandes, 2010). É natural da Península Ibérica (parte central e sul) estando bem adaptado a climas quentes e secos, associado a *Sideritis*, *Salvia* e *Lavandula* (Horwath et al., 2008). A floração desta espécie ocorre no período de Julho a Agosto.

Reino: Planta
Divisão: Magnoliophyta
Classe: Magnoliopsida
Ordem: Lamiales
Família: Lamiaceae
Subfamília: Nepetoideae
Gênero: Thymus
Espécie: *T. mastichina*
Nome binomial: *Thymus mastichina* L.



Figura 4.3 – *Thymus mastichina* L. (<http://www.flora-on.pt/index.php?q=thymus+mastichina>).

Frequentemente é possível encontrar esta planta em regiões bem drenadas, descampadas, pedregosas, em matagais, taludes de estrada, campos de cultivo abandonados, pinhais, sobreirais, em solos siliciosos, mais ou menos arenosos, xistosos e calcários preferencialmente, solo ácido, neutro e até básico.

Esta planta é utilizada como planta decorativa devido ao seu cheiro característico causado pelo timol ou seus derivados. Esta planta tem algumas propriedades medicinais pois possui flavonoides, sendo utilizada tanto em seco como em fresco para preparar infusão para gripes, constipações, problemas digestivos, dores de garganta e rouquidão (Fernandes, 2010; Barros et al., 2011) e ainda para resolver problemas no sistema circulatório (veias e hemorroidas) (Carvalho, 2006).

O óleo essencial extraído das folhas apresenta valor farmacológico, pois é considerado antisséptico, desodorizante e desinfetante (lavagem dos dentes) (Horwath et al., 2008). Na culinária é considerado um tempero, substituindo o sal em carnes, enchidos, queijos, e saladas (Fernandes, 2010; Barros et al., 2011) e ainda para aromatizar, por exemplo azeite e vinagre. É também é uma fonte de “óleo de manjerona” utilizado como tempero de sopa e para conservar alimentos como azeitonas, salsichas e pickles (Fernandes, 2010; Barros et al., 2011).

4.1.1.3. *Cistus Ladanifer* L. (nome vulgar – esteva)

Cistus Ladanifer L. ou esteva (Figura 4.4), ládano, roselha ou xara de nome comum é designado como um arbusto de dimensões de 1 a 2,5 m com folhas verdes persistentes de 3-10 cm de comprimento e 1,2 cm de largura e flores de 5-8 cm com cinco pétalas de cor branca com pontos castanhos a vermelho e no seu interior com estames amarelos. A sua floração ocorre nos meses de Maio e Junho.

Reino: Plantae
Divisão: Magnoliophyta
Classe: Magnoliopsida
Ordem: Malvales
Família: Cistaceae
Gênero: Cistus
Espécie: C. Ladanifer
Nome binomial: *Cistus Ladanifer* L.



Figura 4.4 – *Cistus Ladanifer* L. (<http://naturdata.com/Cistus-ladanifer-18367.htm>)

A planta apresenta-se coberta de resina aromática. Esta resina é usada pela planta como inibidor de crescimento para as plantas de outras espécies presentes e também proteção da planta contra a dissecação.

Esta planta está bem adaptada ao clima e a oscilações de pH da zona Mediterrânea ocidental (Santos et al., 2012) desde o sul de França a Portugal e também no nordeste africano, em florestas exóticas cultivadas, matagais, montados, zonas perturbadas ou baldios, em solos siliciosos, podendo também aparecer em solos de origem calcária ou argilosos (Batista, 2003). Esta planta é utilizada como planta ornamental devido às suas folhas aromáticas e as suas bonitas flores. São usadas como aditivos alimentares, aromatizantes na culinária e as suas folhas são usadas para tratar dores de dentes e musculares (Carvalho, 2006). Devido à sua característica aromática, esta planta atrai diversos animais, como borboletas, insetos e abelhas, sendo o mel produzido a partir destas plantas o mais aromático.

A resina (lábdano) produzida é aromática e é utilizada na perfumaria, principalmente como fixador. Um método muito original de recolha da resina, consistia em colocar as cabras a pastar nas zonas com esteva penteando-se posteriormente o pelo do animal para a colheita da resina. Na atualidade a resina é colhida através de destilação para a empregar na perfumaria e como goma para engomar (Carvalho, 2006).

Estas plantas são também utilizadas na recuperação ambiental de minas abandonadas pois proporcionam uma boa cobertura dos terrenos (Santos et al., 2012), uma vez que se desenvolvem rapidamente não permitindo uma grande erosão da área e absorvem os metais pesados sem demonstrar indícios de fitotoxicidade (Santos et al., 2012). Esta planta é considerada um bom indicador de mineralizações de Ni, Cr, W, Sb e Cu exibindo barreiras biogeoquímicas para Co, Pb, Zn, Cr, Fe e Ag (Batista, 2003).

4.2. Preparação física das amostras de solo e plantas

4.2.1. Amostras de Solo

As amostras foram tratadas no Laboratório de Solos do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

As amostras de solo foram retiradas dos respectivos sacos de plástico e colocados em tabuleiros devidamente identificados, posteriormente colocadas em estufa a uma temperatura entre 35-40°C. Após secagem as amostras foram retiradas da estufa. Para assegurar uma boa representatividade das amostras procedeu-se ao seu quarteamento. A porção obtida por este processo foi de seguida passada por um peneiro de malha de 2 mm, havendo sempre o cuidado de assegurar a sua limpeza entre crivagens. A fração infra crivo foi colocada num porta amostras. Por fim procedeu-se à sua moagem em moinho de ágata (Figura 4.5).

Após moagem as amostras foram passadas por uma malha de 80 mesh para garantir a homogeneidade da fração. Por fim foram pesados cerca de 3 gramas de solo para enviar para análise em laboratório acreditado (Figura 4.5).



Figura 4.5 – (a) Equipamento de moagem utilizada para moer os solos e (b) conjunto de amostras de solo moídas e identificadas para envio para laboratório creditado, para respectiva análise química.

4.2.2. Amostras de Plantas

As amostras foram igualmente tratadas no Laboratório de Solos do Departamento Geociências da Universidade de Aveiro. No laboratório, retirou-se as amostras dos sacos (Figura 4.6a) e procedeu-se à sua lavagem de forma a assegurar a completa remoção das poeiras existentes nas folhas e caules e do solo associado às raízes. Em seguida, as amostras foram colocadas num tabuleiro devidamente referenciadas e secas ao ar, durante o período de tempo necessário de forma a assegurar a completa secagem. Após esta fase, dividiu-se as plantas nas suas diferentes componentes (raiz, caule, folha e flor Figura 4.6b).



Figura 4.6 – (a) Sacos contendo as amostras recolhidas em campo; (b) amostra de *Cistus ladanifer* L. após lavagem e separação nas suas diferentes componentes (flor, folha, caule, raiz).

Posteriormente efetuou-se a pesagem destas componentes de forma a estimar o peso fresco (Anexo I). As amostras foram seguidamente colocadas na estufa a uma temperatura entre 35 - 40 °C.

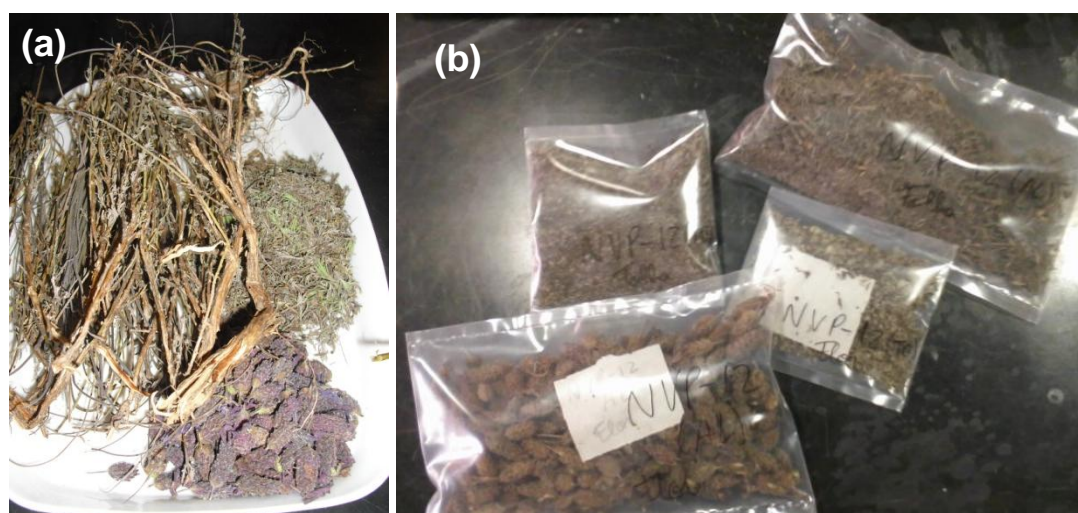


Figura 4.7 – (a) diferentes componentes (flor, folha, caule, raiz) da amostra de *Lavandula stoechas* L. após secagem e separação nas suas diferentes componentes (flor, folha, caule, raiz; (b) foto mostrando as amostras de plantas individualizadas nas suas componentes para envio para análise (nas figuras apresenta-se a título de exemplo uma amostra folhas e flores de *Lavandula stoechas* L. e *Thymus mastichina* L. (NVP-12).

Após a respectiva secagem as amostras foram retiradas da estufa e novamente pesadas de forma a estimar o peso seco de cada uma das componentes (Figura 4.7a) (Anexo 1). Seguidamente estas foram guardadas em sacos de plástico para posteriormente tratamento laboratorial (Figura 4.7b).

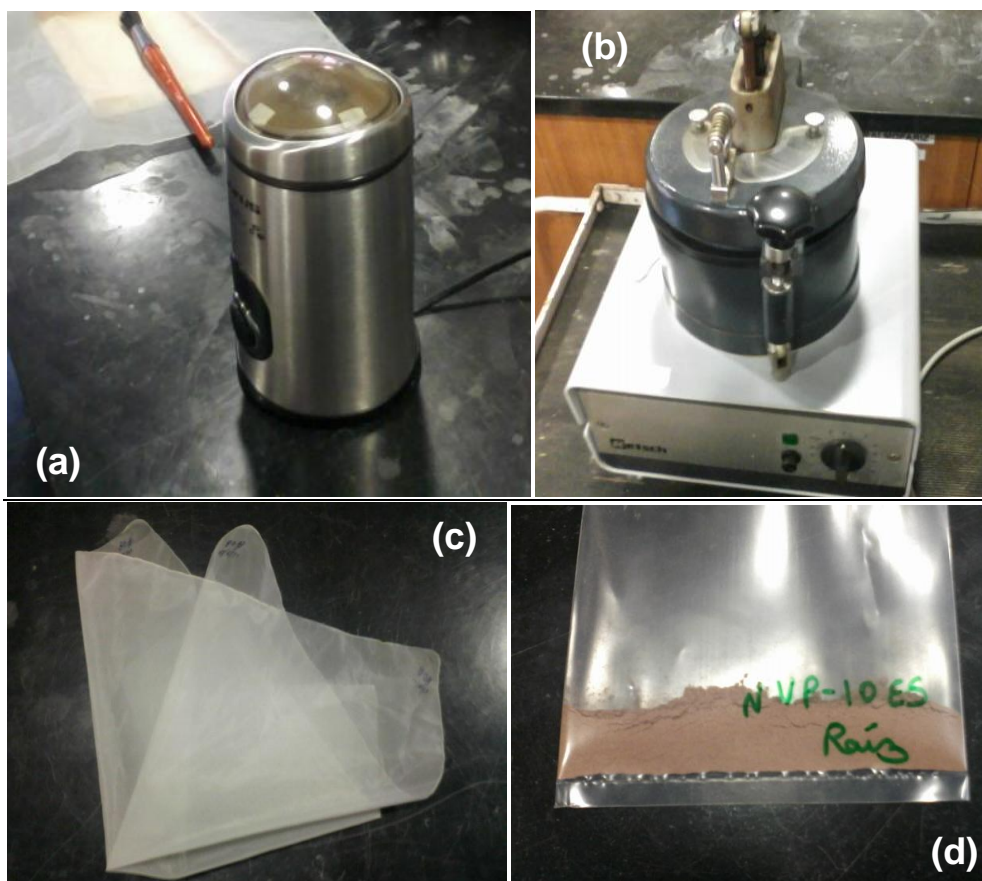


Figura 4.8 – (a) moinho de café utilizado para moer as plantas e para as amostras mais duras utilizou-se um moinho de ágata (b); (c) Rede de 80 mesh; (d) a figura exemplifica o aspeto final de uma amostra após moagem e peneiramento (exemplo: amostra NVP-10 ES-Raiz).

Antes da realização das respectivas análises químicas todas as componentes das plantas foram moídas individualmente num moinho (moinho de café convencional – Figura 4.8a) e quando necessário num almofariz e num moinho de ágata (Figura 4.7b) para as amostras mais duras.

De forma a assegurar a não contaminação das amostras entre moagens o moinho convencional, o moinho de ágata e o almofariz foram limpos com álcool etílico e com ar comprimido. Para garantir a homogeneidade da fração a enviar para análise as amostras foram posteriormente passadas por uma malha 80 mesh (Figura 4.8c). Posteriormente pesaram-se cerca de 3 gramas para enviar para análise (Figura 4.8d) e o restante guardou-se num saco identificado.

4.3. Análise química das amostras de solo e plantas

As amostras foram todas enviadas para o Laboratório Acme Analytical Laboratories Ltd, Vancouver, Canadá para análise química.

4.3.1. Amostras de Solo

4.3.1.1. Análise química

Devido à forte componente ambiental que este trabalho apresenta, optou-se pela dissolução com água-régia como método de ataque químico (Inácio Ferreira, 2004). A preparação química das amostras de solo consistiu na decomposição de 0,5 g de amostra com 3 ml de água-régia ($\text{HCl}+\text{HNO}_3$ nas proporções 3:1) a 95 °C, durante uma hora, a que se seguiu uma diluição com água destilada até perfazer 10 ml. Este ataque, de acordo com as informações cedidas pelo laboratório, é parcial para os elementos B, Ba, Ca, Cr, Fe, La, Mg, Mn, P, Sr, Ti, V e W e limitado para os elementos Al, K e Na.

Para a análise química das amostras foram doseados 37 elementos maiores (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Ti, S) e elementos vestigiais (Ag, As, Au, B, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Hg, La, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sc, Se, Sr, W, Te, Th, Tl, V, Zn).

Os limites de deteção do método (IPC-MS) foram os seguintes: 0.001% - Na, P, Ti; 0.01% - Al, Ca, Fe, K, Mg; 0.05% - S; 0.01 mg kg^{-1} - Hg; 0.1 mg kg^{-1} - Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Sc, Th, Tl, W; 0.2 mg kg^{-1} - Te; 0.5 mg kg^{-1} - As, Se; 1 mg kg^{-1} - Ba, Cr, Ga, La, Mn, Sr, Zn; 2 mg kg^{-1} - V; 20 mg kg^{-1} - B e 0.5 $\mu\text{g kg}^{-1}$ - Au.

4.3.1.2. Determinação do pH

O valor de pH das amostras de solo foi obtido tendo como referência o método ISO10390: 1994. Através deste método, a determinação do pH é feita com o uso de um eléctrodo de vidro numa suspensão de solo em água (pH_w) (Figura 4.9). Para o efeito, a granulometria usada foi <2mm. Para a determinação do pH, pesaram-se 10 g de solo seco que foi colocado num copo de 50 ml. Seguidamente adicionou-se 25 ml água desionizada (proporção solo/água = 1:2,5) e deixou-se em contacto durante 1h, agitando várias vezes. O medidor de pH foi calibrado com soluções tampão de pH 4,0 e pH 7,0.

Após o tempo de contacto foi introduzido o eléctrodo na suspensão de solo e realizada a respectiva leitura, após a sua estabilização.

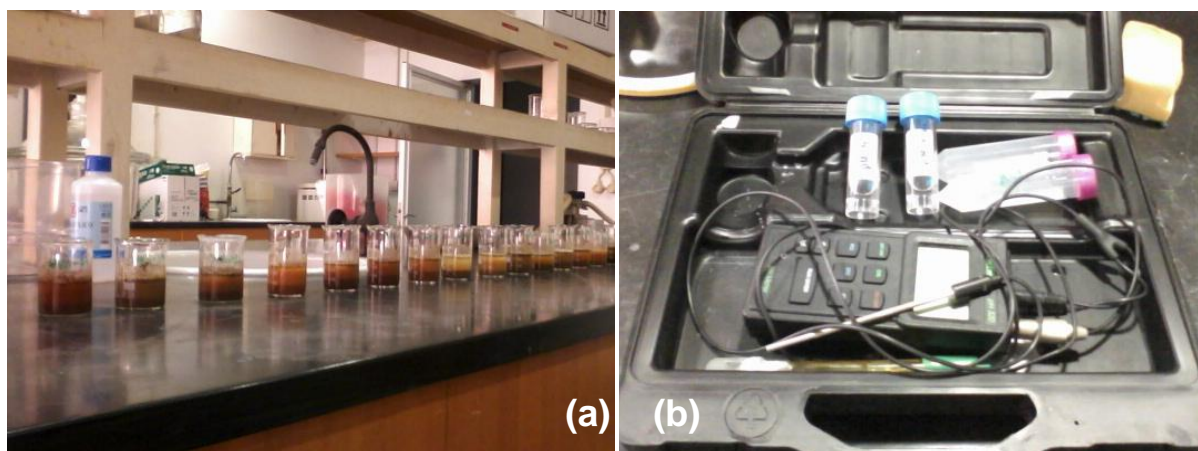


Figura 4.9 – (a) amostras de solo em água desionizada e (b) potenciómetro utilizado para a determinação do pH.

4.3.1.3. Determinação do teor de matéria orgânica

Para a determinação da matéria orgânica presente nas amostras de solo colocaram-se 5 gramas de amostra em cadilhos (previamente pesados) que são posteriormente introduzidos na estufa, durante um período de pelo menos 12 horas. Após esta fase retira-se os cadinhos da estufa a 105°C para o exsicador, para o necessário arrefecimento sem que haja interferência da humidade do meio exterior, e posterior pesagem. Seguidamente colocam-se os cadinhos, na mufla a cerca de 430°C, durante 20 horas. Ao fim deste tempo retiram-se as amostras da mufla para o exsicador para arrefecer e posterior pesagem. A partir das perdas de peso é possível determinar a percentagem de matéria orgânica presente nas amostras em análise. O seu cálculo elabora-se a partir da fórmula seguinte:

$$MO = \frac{(\text{Peso do cadilho} + \text{solo a } 105^{\circ}) - (\text{Peso do cadilho} + \text{solo } 430^{\circ})}{(\text{Peso do cadilho} + \text{solo } 105^{\circ}) - \text{Peso do cadilho}} \times 100$$

4.3.1.4. Preparação e análise mineralógica das amostras

O conhecimento da componente mineralógica em amostras não é só uma mais-valia na caracterização dos diferentes meios amostrais, como também atua como complemento da análise química instrumental, ou seja, os teores dos diversos elementos estão relacionados com a mineralogia do solo.

Os minerais presentes nas amostras de solo podem ter como origem a interação dos minerais presentes nas rochas da crosta, que por sua vez, podem atuar com o meio envolvente, alterando a composição mineralógica. Por outro lado, podem surgir novos minerais no solo, resultantes dos processos de alteração.

A determinação qualitativa e quantitativa dos minerais fornece-nos informações importantes sobre a evolução do solo e os processos que relacionados com a sua génese, sobre a sua reserva mineral, bem como o seu valor pedogenético e agronómico.

Na determinação da componente mineralógica das amostras de solos previamente selecionadas, utilizou-se as técnicas de difração de raios X (DRX). Trata-se de uma técnica não destrutiva e rápida, aplicável apenas em minerais cristalinos.

Os raios X são radiações eletromagnéticas da mesma natureza das radiações que compõem a luz visível ao olho humano, sendo os seus comprimentos de onda cerca de 1000 vezes menor que os comprimentos de onda da luz visível. Têm a capacidade de penetrar em matéria opaca à luz visível, ativam emulsões fotográficas e alvos fluorescentes, não são afetados por campos elétricos e magnéticos, são refletidos, refratados e polarizados e são absorvidos diferentemente pela matéria.

A difração de raio X é um método de interação entre a radiação eletromagnética e a matéria sólida proporcionando um meio prático para a identificação qualitativa de componentes cristalinos. Neste método um feixe monocromático de raios X incide sobre planos reticulares dos cristais, estes sofrem difração (Figura 4.10) sempre que se verificar a equação de Bragg.

Lei de Bragg:

$$2d \sin \theta = n \times \lambda$$

d = Distância interplanar

θ = Semiângulo de difração medido

n = Ordem de difração (normalmente $\neq 1$)

λ = Comprimento de onda da radiação incidente

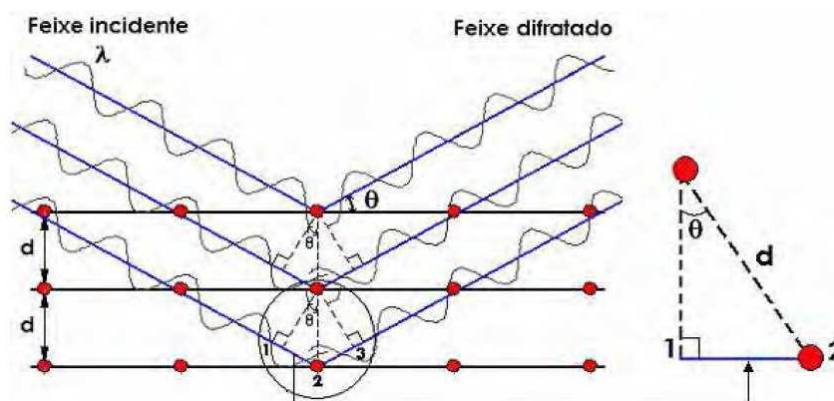


Figura 4.10 – Difração de raios X segundo Bragg.

A medida dos ângulos de difração ajudam a concluir acerca da distância entre os átomos do cristal e, conseqüentemente, da estrutura cristalina, uma vez que a partir da análise do feixe difratado, adquire-se o arranjo atômico do cristal.

Os difratogramas obtidos diferem de mineral para mineral, dependendo da distância entre seus planos cristalinos, pois para cada mineral, existem planos com diferentes orientações. Todos os planos reticulares dos cristais são revelados nos difratogramas, mas os de maior importância são os planos basais para a identificação das espécies de minerais argilosas. Os difratogramas traduzem diretamente a intensidade das riscas de difração, os picos, em função do ângulo de difração 2θ . Os parâmetros instrumentais e as condições de medida nos programas de medida a ter em conta são o ângulo 2θ inicial e final do varrimento (4° - 40°), comprimento de onda da radiação, seleção da altura dos impulsos, tipo de varrimento (contínuo ou passo a passo), velocidade de varrimento, constante do tempo, escala de registo e a velocidade do papel de registo.

As identificações foram efetuadas após moagem das amostras (cerca de 1g) em almofariz de ágata, até obter uma fração granulométrica inferior a $63 \mu\text{m}$ (fração silte-argilosa) – Análise de agregados não orientados. De seguida, cada amostra foi colocada no porta-amostras “standard” de alumínio, de base móvel, do difractómetro de raios X comprimindo o pó para não ser conferida uma orientação preferencial dos cristais.

Os difratogramas de cada amostra foram obtidos utilizando um equipamento Philips X’ Pert, equipamento existente no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, constituído por um gerador MPPC, um goniómetro PW 3050 com $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54056\text{\AA}$), e um microprocessador PW 3040/60 com registo em impressora.

4.3.2. Amostras de Plantas

As plantas foram separadas nas suas diferentes componentes (em 4 quando existente, flores, folhas, caules e raízes), tendo sido enviado para análise química um total de 138 amostras de vegetação.

A semelhança dos solos a análise química das amostras de plantas foi efetuado pelo laboratório certificado (Acme Analytical Laboratories Ltd, Vancouver, Canadá) e consistiu na decomposição de 1 g de amostra com 3 ml de água-régia (HCl+HNO₃ nas proporções 3:1) a 95 °C, durante uma hora, a que se seguiu uma diluição com água destilada até perfazer 10 ml. Este ataque, de acordo com as informações cedidas pelo laboratório, é parcial para os elementos B, Ba, Ca, Cr, Fe, La, Mg, Mn, P, Sr, Ti, V e W e limitado para os elementos Al, K e Na.

Foram analisados 37 elementos maiores (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, S, Ti) e elementos vestigiais (Ag, As, Au, B, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Hg, La, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sc, Se, Sr, Te, Th, Tl, U, V, W, Zn).

Os limites de deteção do método (ICP-MS) foram os seguintes: 0.001% - Fe, Mg, Na, P; 0.01% - Al, Ca, K, S; 0.01 mg kg⁻¹ - Cd, Co, Cu, La, Mo, Pb, Th, U; 0.02 mg kg⁻¹ - Bi; Sb, Te, Tl; 0.1 mg kg⁻¹ - As, Ba, Cr, Ga, Ni, Sc, Se, W, Zn; 0.5 mg kg⁻¹ - Sr; 1 mg kg⁻¹ - B, Mn, Ti; 2 mg kg⁻¹ - V; e ainda 0.2 µg kg⁻¹ - Au; 1 µg kg⁻¹ - Hg; 2 µg kg⁻¹ - Ag.

4.4. Determinação da cor

A determinação da cor foi feita por comparação visual utilizando a carta de Munsell. Este sistema está baseado na perceção visual, sendo utilizado mundialmente pelos pedólogos devido a sua fácil e rápida aplicação em trabalhos de campo. Para o efeito, foi determinada em condições controladas de laboratório, sobre amostras secas, a cor dos solos em 18 amostras por comparação com os padrões existentes na carta de “Munsell”.

O Quadro 4.2 apresenta as cores observadas nas amostras de solo assim como o respectivo código de acordo com a escala de “Munsell”.

Quadro 4.2 – Cores observadas nas amostras de solos e respectiva classificação de acordo com a escala de Munsell.

Amostra	Código	Cor observada	Amostra	Código	Cor observada
NVS - 1	2.5Y 6/6 (s)	Castanho-claro	NVS - 10	5YR 3/4 (s)	Vermelho
NVS - 2	2.5 Y 5/4 (s)	Castanho-claro	NVS - 11	7.5YR 3/3 (s)	Vermelho
NVS - 3	10YR 3/6 (s)	Castanho-escuro	NVS - 12	10YR 3/4 (s)	Castanho-escuro
NVS - 4	10YR 5/6 (s)	Castanho	NVS - 13	2.5Y 6/3 (s)	Castanho-claro
NVS - 5	10YR 5/8 (s)	Castanho	NVS - 14	10YR 5/4 (s)	Castanho-claro
NVS - 6	10YR 3/4 (s)	Castanho	NVS - 15	2.5Y 4/4 (s)	Castanho
NVS - 7	2.5Y 5/7 (s)	Castanho	NVS - 16	10YR 4/6 (s)	Castanho
NVS - 8	10YR 4/6 (s)	Castanho	NVS - 17	2.5Y 5/4 (s)	Castanho
NVS - 9	10YR 3/6 (s)	Castanho	NVS - 18	2.5Y 5/3 (s)	Castanho-claro

4.5. Controlo de Qualidade Analítica

O erro analítico foi determinado no laboratório pela análise em duplicado de algumas amostras selecionadas de cada lote de amostras, a precisão foi avaliada pelo cálculo da reprodutibilidade de análise e pelo coeficiente de variação (%RSD) dos duplicados (Reis et al., 2010).

O controlo de qualidade analítica tanto para solos como para plantas foi efetuado considerando varias técnicas: (a) análise da mesma amostra pelo laboratório (5 amostras de plantas e 1 amostra de solos), (b) análise de 2 materiais de referência (V14 e V16) e ainda (c) análise de uma sequência de brancos (ver Anexo II).

Capítulo 5 – Caracterização geoquímica e mineralógica das amostras de solo

5.1. Caracterização geoquímica das amostras

A análise da matriz de dados fornecidos pelo laboratório *Acme Analytical Laboratories Ltd*, permite constatar que dos 36 elementos analisados os elementos Mo, Ag, Cd, Sb, Bi, B, W, Tl, S, Se, Te apresentam mais de 50% dos valores abaixo dos limites de deteção pelo que foram excluídos neste estudo.

O Quadro 5.1 apresenta os valores da média, mediana, e percentis (P_{10} , P_{25} , P_{75} , P_{90} e P_{95}) tendo em consideração o conjunto total das amostras de solo. Apresentam-se também, para efeitos de comparação, os valores médios para os Cambisolos e Leptosolos (Inácio Ferreira, 2004).

Quadro 5.1 – Media, mediana, mínimo, máximo, percentis (P_{10} , P_{25} , P_{75} , P_{90} e P_{95}) e desvio-padrão e os teores obtidos para os Cambisolos (CB) e Leptosolos (LP) portugueses.

		CB*	LP*	Mínimo	P_{10}	P_{25}	Média	Mediana	P_{75}	P_{90}	P_{95}	Máximo
Al	%	2,57	1,91	0,98	1,17	1,57	2,16	2,14	2,84	3,07	3,19	3,85
Ca	%	0,04	0,11	0,11	0,14	0,23	0,39	0,36	0,58	0,74	0,74	0,74
Fe	%	2,54	3,57	2,57	3,41	3,78	5,54	4,77	7,10	9,62	9,78	10,71
K	%	0,21	0,12	0,03	0,03	0,04	0,13	0,07	0,13	0,36	0,40	0,63
Mg	%	0,24	0,44	0,32	0,47	0,59	1,23	0,74	1,90	2,97	3,11	3,93
P	%	0,05	0,04	0,03	0,03	0,04	0,07	0,06	0,09	0,13	0,13	0,14
As	mg kg ⁻¹	17	12	0,9	1,8	2,1	7,9	3,2	5,0	25,6	29,9	54,1
Ba	mg kg ⁻¹	46	68	33,0	34,0	44,0	66,6	53,5	82,0	100,0	111,4	176,0
Co	mg kg⁻¹	6	16	13,7	18,7	23,0	48,4	36,1	50,2	134,2	136,4	148,6
Cr	mg kg⁻¹	16	29	16,0	20,0	37,0	132,6	61,5	257,0	421,0	431,5	491,0
Cu	mg kg ⁻¹	13	26	24,2	27,7	47,1	151,3	166,6	209,5	313,1	315,5	328,8
La	mg kg ⁻¹	28	29	4,0	4,0	4,0	12,4	6,0	24,0	28,0	29,4	37,0
Mn	mg kg ⁻¹	251	795	536,0	659,0	806,0	1206,8	1025,0	1390,0	1593,0	1993,7	4264,0
Ni	mg kg⁻¹	10	32	22,5	25,9	33,9	204,5	37,9	168,1	846,7	861,4	944,4
Pb	mg kg ⁻¹	24	25	1,9	3,1	4,3	15,8	5,8	9,9	24,6	44,0	154,1
Sb	mg kg ⁻¹	-	-	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,5	1,9	1,9
Sc	mg kg ⁻¹	-	-	2,0	2,4	6,5	10,6	11,1	15,2	18,7	19,2	22,0
Sr	mg kg ⁻¹	7	13	4,0	7,0	11,0	15,8	15,5	20,0	26,0	26,2	27,0
Th	mg kg ⁻¹	8	4	0,3	0,5	0,9	2,3	1,5	2,1	6,6	6,9	8,5
V	mg kg ⁻¹	26	30	21,0	23,0	73,0	121,4	101,0	174,0	247,0	249,4	263,0
Zn	mg kg ⁻¹	61	69	33,0	35,0	52,0	69,4	63,0	80,0	101,0	111,2	169,0

* Valores medianas obtidos por Inácio Ferreira (2004)

Da análise do Quadro 5.1 podemos observar que, relativamente aos elementos maiores, o Fe é o elemento que apresenta concentrações mais elevadas (concentração média de 5,54 % e variação de concentrações entre 2,57 e 10,71 %), seguido do Al (média de 2,16 % - variação de concentrações entre 0,98 e 3,85%) do Mg com média 1,23% (variação de concentrações entre 0,32 – 3,93%) e pelo Ca com média 0,39% (variação de concentrações entre 0,11 – 0,74%). Estes valores são típicos de solos que ocorrem em regiões caracterizadas pela ocorrência de rochas ultrabásicas, em que a relação Ca/Mg é inferior a 1 e as concentrações em Fe e Mg são elevadas. Relativamente aos elementos vestigiais verifica-se que o Mn é o elemento mais abundante apresentando uma concentração média de 1206,8 mg kg⁻¹ (variação: 536 - 4264 mg kg⁻¹), seguido pelo o Ni com concentração

média de $204,5 \text{ mg kg}^{-1}$ (variação: $22,50 - 944,4 \text{ mg kg}^{-1}$), seguido pelos elementos Cu e Cr com $151,3 \text{ mg kg}^{-1}$ (variação: $24,2 - 328,8 \text{ mg kg}^{-1}$) e $132,6 \text{ mg kg}^{-1}$ (variação: $16 - 491 \text{ mg kg}^{-1}$), respetivamente. Os elementos V, Zn, Ba e Co, apresentam teores médios de $121,4 \text{ mg kg}^{-1}$, $69,4 \text{ mg kg}^{-1}$, $66,6 \text{ mg kg}^{-1}$ e $48,4 \text{ mg kg}^{-1}$, respetivamente. Os restantes elementos apresentam teores abaixo dos 16 mg kg^{-1} .

Na figura 5.1 encontra-se a representação dos elementos maiores e vestigiais respetivamente, em diagramas de extremos e quartis ("boxplot").

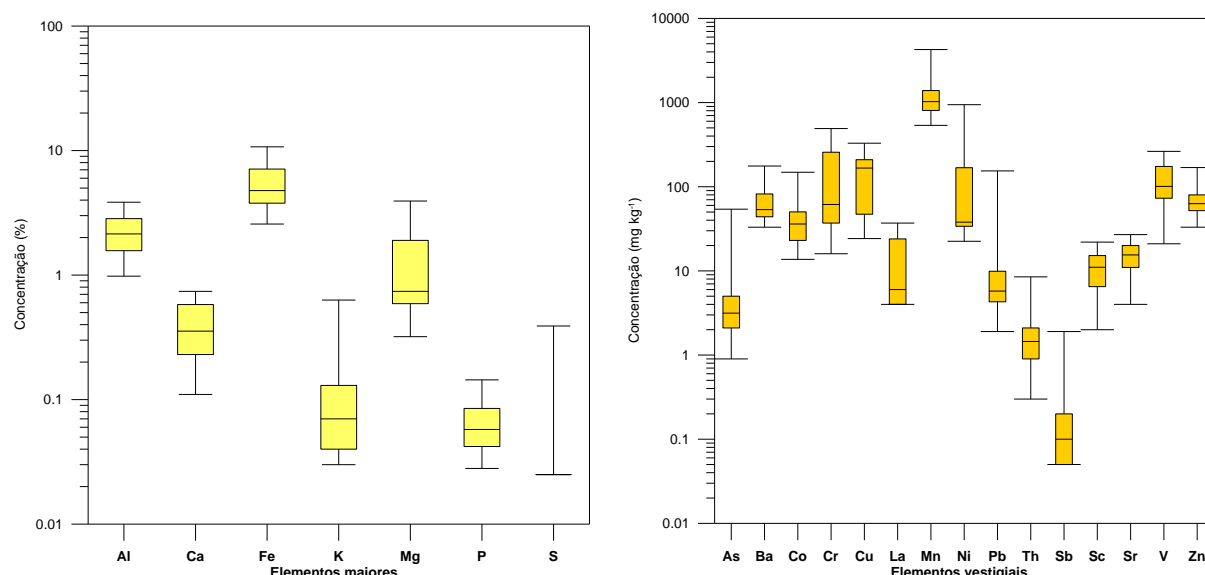


Figura 5.1 – Representação em diagramas "Boxplot" das concentrações dos elementos maiores e vestigiais em amostras de solo.

A comparação dos valores da média para os diferentes elementos com os valores referência obtidos por Inácio Ferreira (2004) para Cambisolos e Leptosolos permite constatar que por exemplo no que diz respeito ao Co, Cr, Cu, Ni e V estes apresentam valores superiores aos valores médios encontrados para estes solos.

Ao confrontar os valores obtidos no Quadro 5.1 com os valores apresentados no Quadro 3.3, mais especificamente os valores do Canadá (CCME, 2011), que definem o limite de qualidade dos solos para a proteção ambiental e saúde humana, observamos que os valores de média obtida neste trabalho para o Co, Cu, Cr e Ni são superior aos valores definidos com limites de qualidade dos solos de uso agrícola e em parques. Em comparação com os valores da Holanda (WROM, 2009), os valores de média obtidos para o Ni são superior ao valor holandês, o Co e Cu são inferiores e sobre o Cr não temos informação sobre a valência do Cr presente. Da informação sobre os valores limites de prevenção e correção dos solos no País Basco (BOPV, 2005) podemos afirmar que os valores obtidos neste trabalho o Co, Cr e Ni são superiores, mas em comparação aos valores limites de proteção ambiental e saúde humana apenas o Cr e Ni apresentam teores superiores aos valores País Bascos.

Em virtude de o número de variáveis ser superior ao número de indivíduos (amostras) houve necessidade utilizar a Classificação Hierárquica em Modo R (variáveis - Figura 5.2a) e Modo Q (amostras - Figura 5.2b) para identificar as diferentes associações de variáveis. Em

ambas as situações a análise foi realizada utilizando o método de Ward como método de amalgamação e o método de 1-Pearson r como o método de medida da distância.

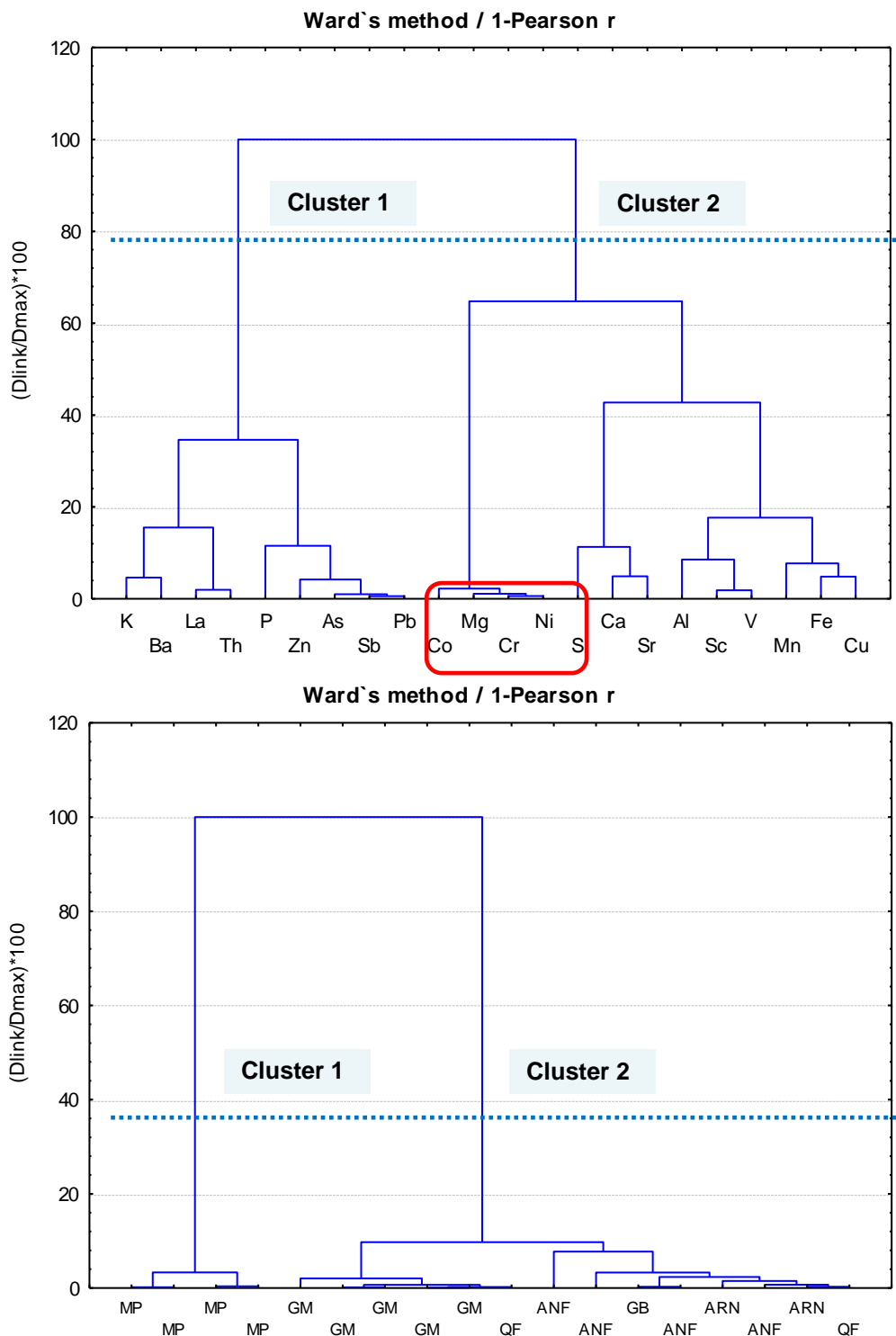


Figura 5.2 – Resultados da Classificação Hierárquica em (a) Modo R (variáveis) e (b) Modo Q (indivíduos). A codificação na figura refere-se a: MP – metaperidotitos; GM – granulitos máficos; ANF – anfibolitos; GB – gnaisses de Bragança; ARN – arenitos, calcoxistos e xistos negros; QF – quartzofilitos e xistos verdes.

Relativamente às variáveis (Figura 5.2a) foi possível identificar dois grandes clusters:

Cluster 1 - constituído pelas variáveis K, Ba, La, Th, P, Zn, As, Sb, Pb; **Cluster 2** – constituído pelas variáveis [sub-cluster 2.1: Co, Mg, Cr, Ni] e [sub-cluster 2.2: S, Ca, Sr, Al, Sc, V, Mn, Fe e Cu].

Relativamente aos indivíduos (Figura 5.2b) foi possível identificar dois grandes *clusters*:

Cluster 1 - constituído pelas amostras codificadas com MP (NVS-9, NVS-10, NVS-11 e NVS-12); **Cluster 2** - constituído pelas restantes amostras e subdividido em dois sub-clusters: (a) **sub-cluster 2.1** – constituído pelas amostras codificadas com GM (NVS-4, NVS-5, NVS-7, NVS-8, NVS-15); (b) **sub-cluster 2.2** – constituído pelas amostras codificadas com ANF, GB, ARN, QF (NVS-2, NVS-6, NVS-13, NVS-14; NVS-16; NVS-17, NVS-18; NVS-1, NVS-3).

As figuras 5.3 e 5.4, mostram a distribuição dos teores dos elementos maiores e vestigiais, respetivamente, nos respectivos pontos de amostragem associados à litologia (rocha-mãe) possibilitando a sua comparação.

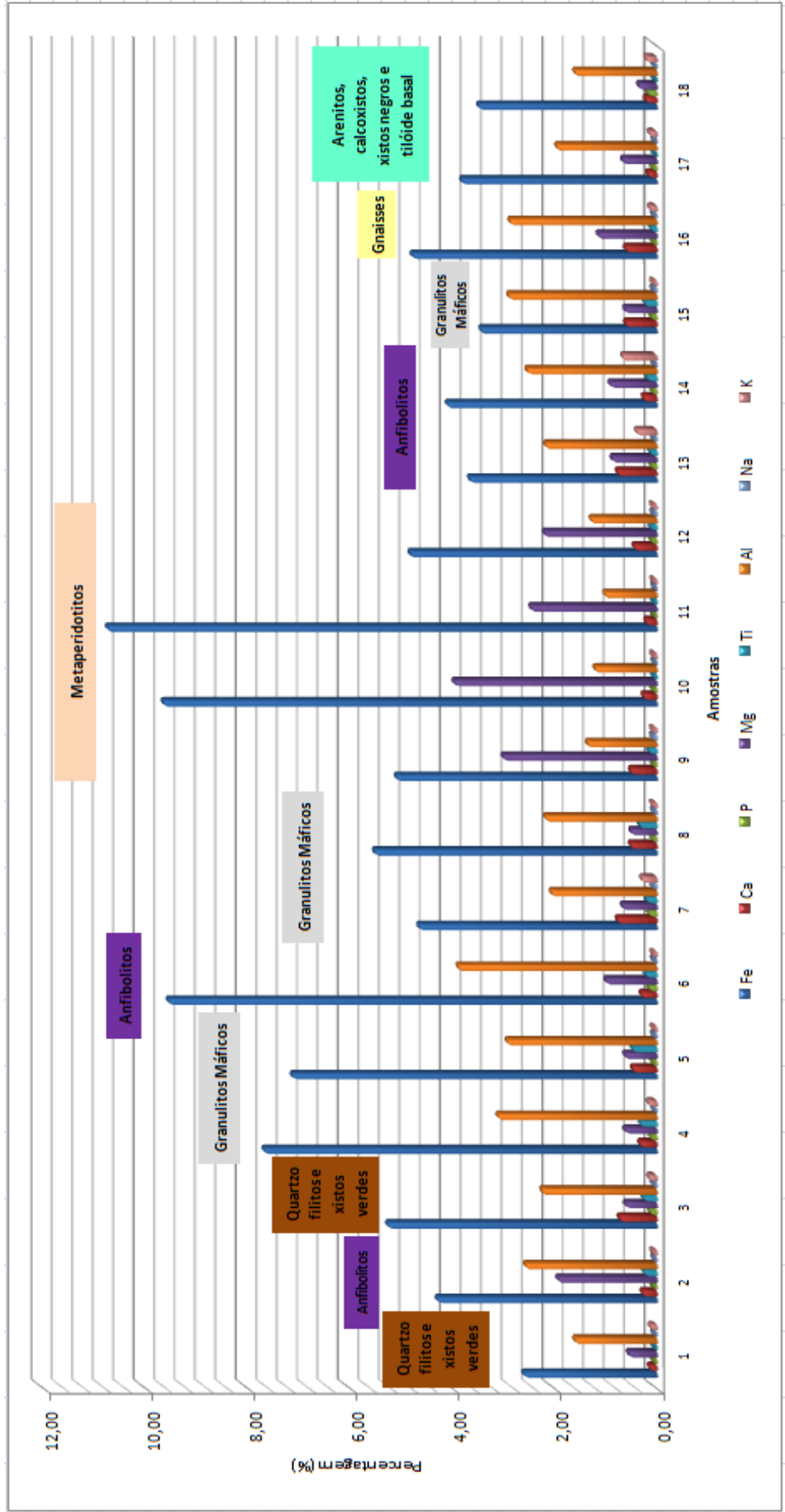


Figura 5.3 – Distribuição espacial das concentrações dos elementos maiores nos solos (valores em %).

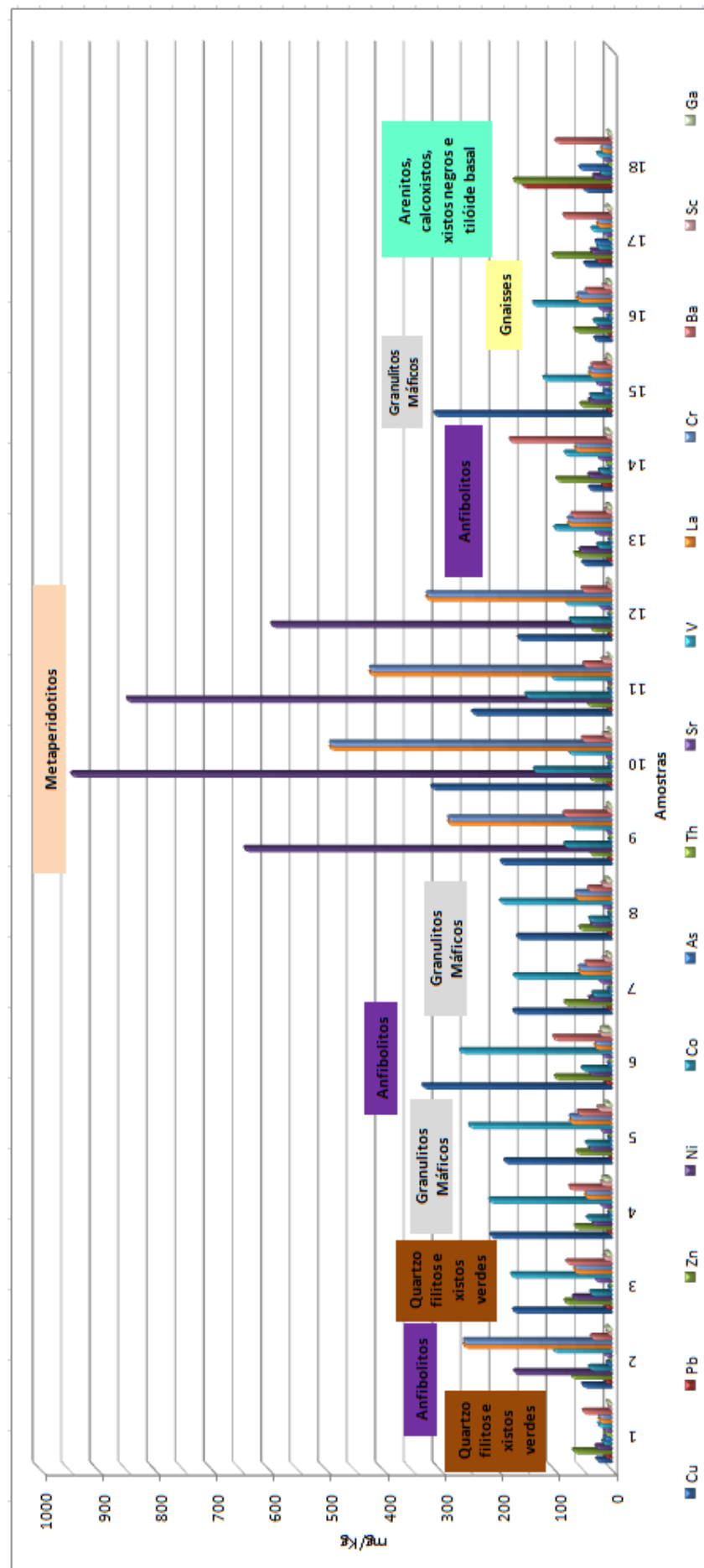


Figura 5.4 – Distribuição espacial das concentrações dos elementos vestigiais nos solos (valores em mg kg⁻¹).

Da observação da figura 5.3 verificamos que as maiores concentrações de Fe foram obtidas nas amostras NVS-11, NVS-10 e NVS-6 apresentam e as maiores concentrações de Mg foram registadas nos locais de amostragem NVS-9, NVS-10, NVS-11 e NVS-12. Relativamente aos elementos vestigiais verificamos que as concentrações mais elevadas de Cr e Ni foram registadas nos mesmos locais de amostragem. Estes locais de amostragem caracterizam-se geologicamente pela ocorrência de metaperidotitos (NVS-9, NVS-10, NVS-11, NVS-12). As maiores concentrações de Cu foram observadas nas amostras que se localizam em zona dominada por anfíbolitos (NVS-6) e por metaperidotitos (NVS-9, NVS-10, NVS-11 e NVS-12). Nas amostras NVS-14 e NVS-18 e NVS-17 verifica-se que os elementos Ba, Pb e Zn apresentam concentrações mais elevadas. A amostra NVS-14 foi colhida em zona de anfíbolitos e as amostras NVS-17 e NVS-18 em zona de arenitos, calcoxisto e xistos negros.

5.1.1. Distribuição das concentrações de Co, Cr, Ni e Mg nas amostras

Após esta análise geral procede-se a uma análise mais detalhada da distribuição dos teores de Co, Cr, Ni e Mg nas amostras de solo (Quadro 5.2).

Quadro 5.2 – Concentração de Co, Cr, Ni e Mg em amostras de solo da zona em estudo e respectivos valores de pH e de matéria orgânica (MO). Estatística descritiva dos diferentes parâmetros e os respectivos valores de referência (valor de fundo geoquímico, valor crítico e valor de intervenção).

Amostra	Co	Cr	Ni	Mg	pH	MO
NVS-1	14	20	26	0,52	6,6	1,6
NVS-2	37	257	168	1,90	6,0	5,9
NVS-3	35	63	65	0,58	7,2	8,5
NVS-4	41	44	32	0,59	5,7	8,0
NVS-5	43	71	38	0,59	6,5	6,0
NVS-6	50	27	36	0,96	6,3	8,4
NVS-7	32	55	38	0,64	5,9	7,2
NVS-8	37	61	35	0,47	6,2	4,0
NVS-9	81	284	641	2,97	6,6	4,0
NVS-10	134	491	944	3,93	7,0	5,2
NVS-11	149	421	847	2,43	7,0	2,9
NVS-12	71	322	594	2,16	6,6	3,2
NVS-13	23	74	54	0,84	6,2	3,9
NVS-14	20	62	39	0,88	6,7	5,0
NVS-15	35	37	38	0,59	5,9	8,1
NVS-16	29	58	23	1,11	6,1	4,4
NVS-17	23	23	34	0,63	5,7	5,3
NVS-18	19	16	30	0,32	6,1	5,6
Mínimo	14	16	23	0,32	5,7	1,6
Média	48,4	132,6	204,5	1,23	6,4	5,4
Mediana	37,9	36,1	61,5	0,74	6,2	5,2
Máximo	149	491	944	3,93	7,2	8,5
V. de fundo geoquímico ⁽²⁾	7,9	54,0	22,0	-	-	-
V. crítico ⁽³⁾	20,0	100,0	35,0	-	-	-
V. de intervenção ⁽¹⁾	40,0	64	50,0	-	-	-

⁽¹⁾ CCME (2011); ⁽²⁾ Kabata-Pendias (2001); ⁽³⁾ Adriano (2001);

No Quadro 5.2 pretende-se, também comparar os valores dos metais pesados das amostras com valores tabelados como o fundo geoquímico, indicado por Kabata-Pendias (2001), valores críticos apresentados por Adriano (2001) e por fim o valor limite de qualidade para solos tabelado por CCME (2011), como valores de intervenção.

Da análise do Quadro 5.2 constata-se que os valores de pH variam entre 5,7 e 7,2. A maioria dos solos apresenta valores que os classificam como do tipo subácido ou ligeiramente ácidos, exceptuam-se as amostras NVS-3, NVS-10, NVS-11, NVS-14 e NVS-1 que apresentam um carácter neutro. Os teores de MO (estimada por perda ao rubro) variam entre 1,6 e 8,5 % evidenciando uma variação significativa nos valores. Contudo pode-se concluir que os valores mais elevados coincidem com as amostras que apresentam tendências mais ácidas indicando a importância da decomposição da matéria orgânica, que liberta amónia que se converte em nitrato, liberta para os solos iões H^+ , e consequentemente contribui para aumentar a acidez do solo. Estes valores são concordantes com os obtidos para esta zona por Inácio Ferreira (2004).

As concentrações de Co apresentam-se em 16 amostras superiores ou iguais ao valor crítico (20 mg kg^{-1}) e em 7 amostras com concentrações superiores ao valor de intervenção (40 mg kg^{-1}). O elemento Cr apresenta um valor médio ($132,6 \text{ mg kg}^{-1}$) superior ao valor crítico (100 mg kg^{-1}) e de intervenção (40 mg kg^{-1}). Da totalidade das amostras verifica-se que sete amostras (NVS-2, NVS-5, NVS-9, NVS-10, NVS-11, NVS-12 e NVS-13) apresentam valores superiores ao valor de intervenção (64 mg kg^{-1}). Os valores mais elevados de Cr estão associados às amostras NVS-9, NVS-10, NVS-11 e NVS-12. Nas amostras de solos podemos verificar a média das concentrações de Ni ($204,5 \text{ mg kg}^{-1}$) é superior ao valor de intervenção (50 mg kg^{-1}). Verifica-se também que treze amostras apresentam teores superiores ao valor crítico. Destacam-se sete amostras que apresentam concentrações acima do estabelecido como valor de intervenção (amostras NVS-2, NVS-3, NVS-9, NVS-10, NVS-11, NVS-12 e NVS-13). À semelhança do Co, Cr, Ni e o Mg as maiores concentrações ocorrem nas amostras NVS-9, NVS-10, NVS-11 e NVS-12 justificada pela presença de minerais ferromagnesianos nos metaperidotitos.

Nas figuras 5.4, 5.5 e 5.6 apresentam-se a distribuição pontual os teores de Co, Cr e Ni nas amostras em estudo.

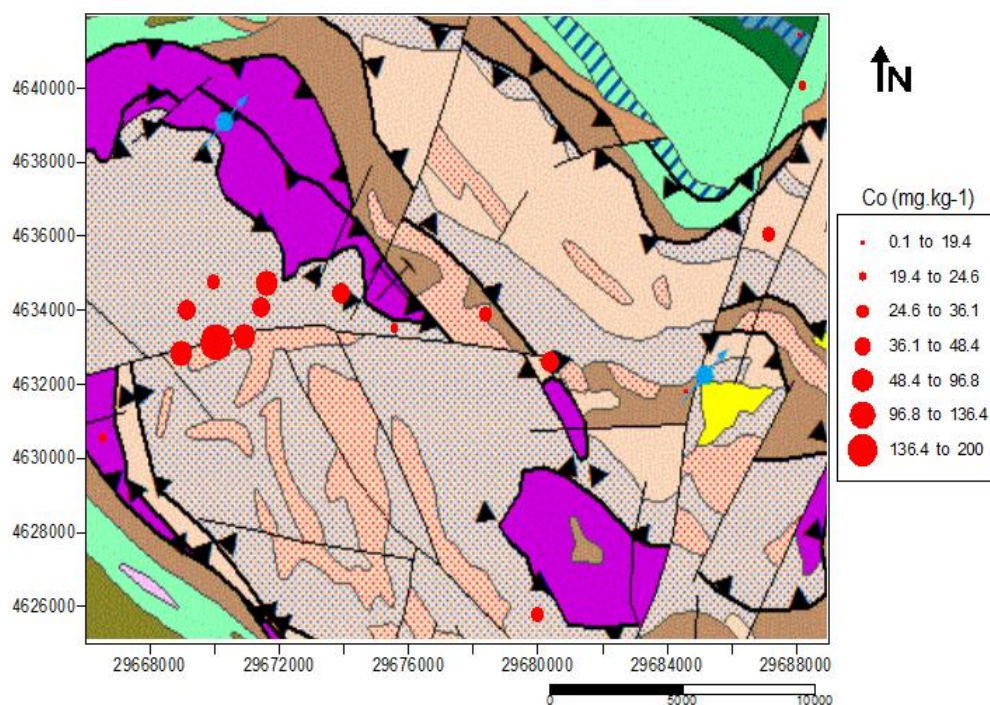


Figura 5.5 – Cartografia pontual das concentrações de Co nas amostras de solos (valores sobrepostos sobre a geologia da área em estudo).

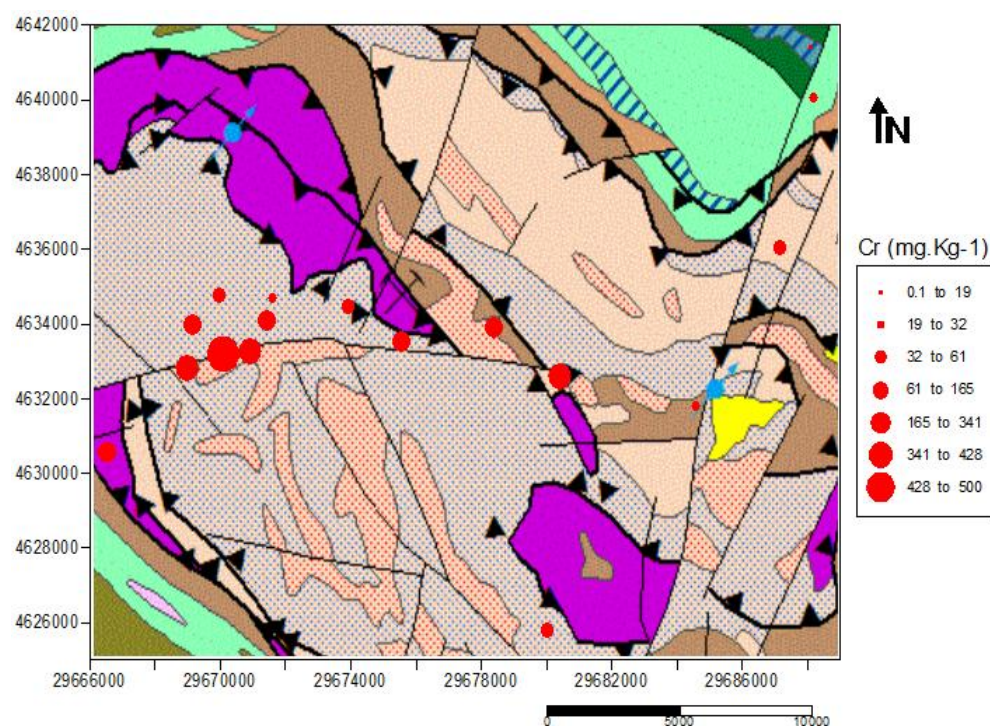


Figura 5.6 – Cartografia pontual das concentrações de Cr nas amostras de solos (valores sobrepostos sobre a geologia da área em estudo).

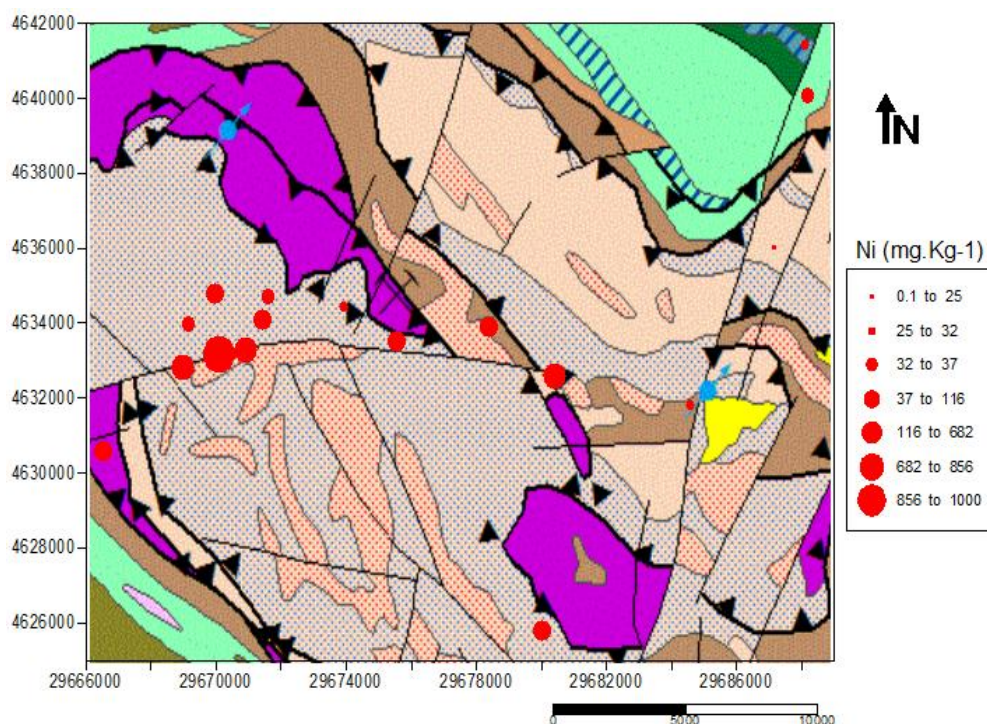


Figura 5.7 – Cartografia pontual das concentrações de Ni nas amostras de solos (valores sobrepostos sobre a geologia da área em estudo).

A análise conjunta das imagens permite constatar que para os três elementos estudados a distribuição espacial é muito semelhante. As imagens evidenciam que os teores mais elevados estão associados aos metaperidotitos e anfibolitos e os mais baixos aos gnaisses de Bragança.

5.2. Caracterização mineralógica das amostras

A análise dos difratogramas de Raios-X permitiu identificar a existência de dois conjuntos de amostras definidos pela semelhança dos difratogramas de cada um dos conjuntos: **Conjunto 1**: NVS-1, NVS-2, NVS-3, NVS-4, NVS-5, NVS-6, NVS-14, NVS-16, NVS-17 e NVS-18; e **Conjunto 2**: NVS-7, NVS-8, NVS-9, NVS-10, NVS-11, NVS-12, NVS-13 e NVS-15.

As figuras 5.7 a 5.14 exemplificam os difratogramas tipo já referidos de cada um desses conjuntos. Relativamente ao conjunto 1, exemplificado pelo difratograma na análise total da amostra NVS-1 (Figura 5.7), identifica-se a presença de quartzo (Qz), clorite (Cl), moscovite, ilite, filossilicatos, feldspatos, piroxena e olivina nas amostras.

Na análise dos difratogramas da amostra NVS-1 relativo à fracção argilosa (Figuras 5.8, 5.9 e 5.10) podemos identificar os picos característicos da clorite (Cl), ilite (I) e mica-ilite (Mica-I), sendo o pico na ilite de maior intensidade (identico em NVS-2, NVS-3, NVS-4, NVS-5, NVS-6, NVS-14, NVS-16, NVS-17, NVS-18) podendo também ser identificado pontualmente a presença de esmectite.

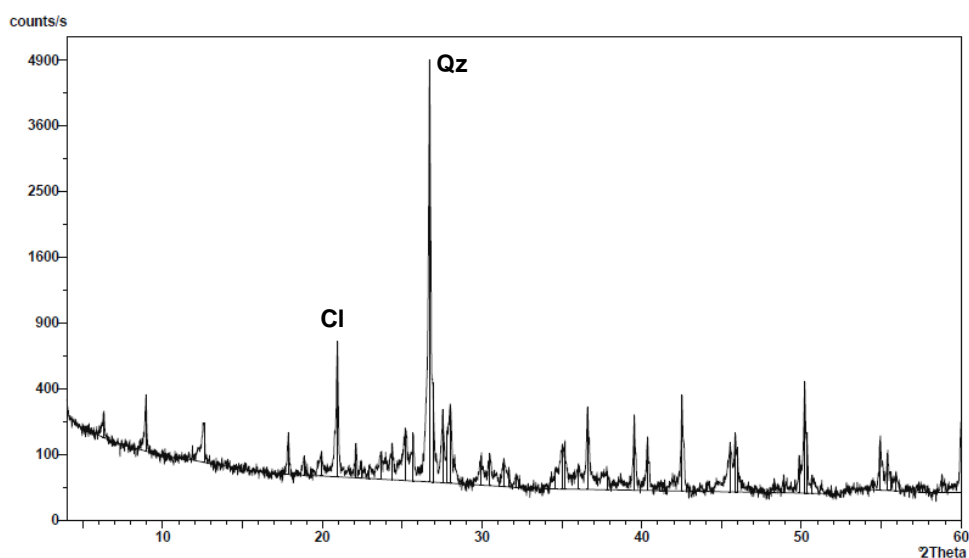


Figura 5.8 – Difratoograma tipo representando o conjunto 1 (exemplificado pela amostra NVS-1).

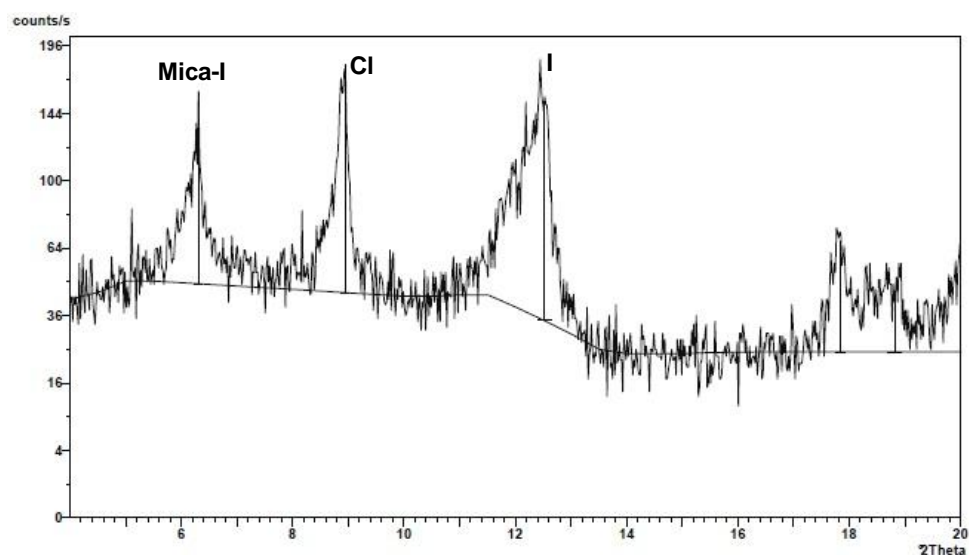


Figura 5.9 – Difratoograma tipo representando o conjunto 1 (exemplificado pela amostra NVS-1) da fração argilosa natural.

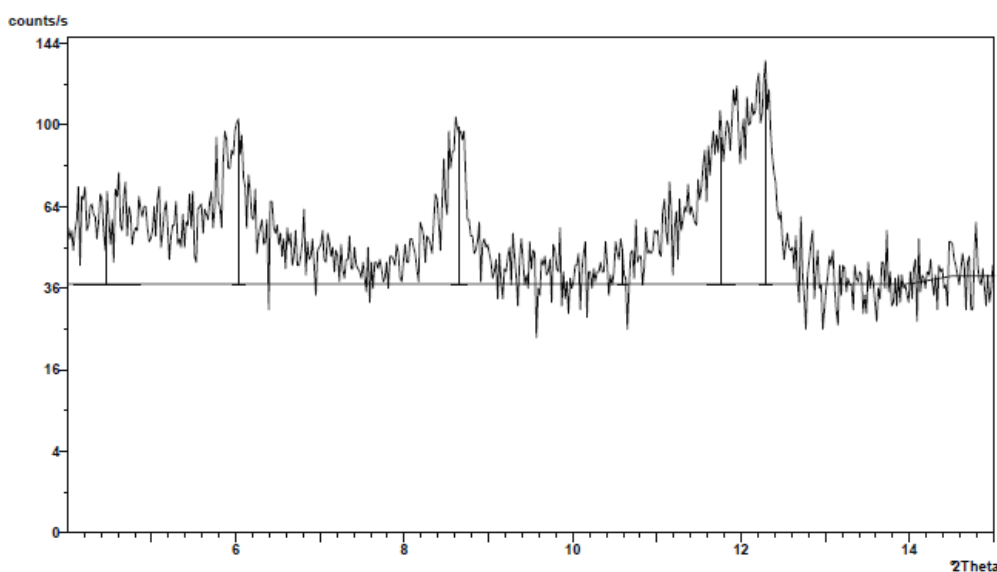


Figura 5.10 – Difratoograma tipo representando o conjunto 1 (exemplificado pela amostra NVS-1) da fração argilosa em etilenoglicol.

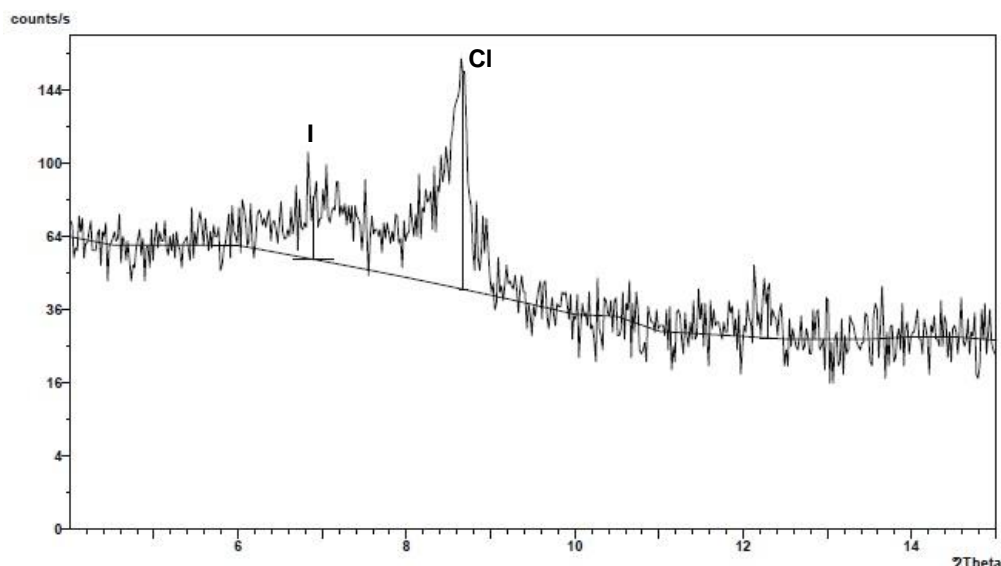


Figura 5.11 – Difratograma tipo representando o conjunto 1 (exemplificado pela amostra NVS-1) da fração argilosa após tratamento a 500 °C.

Relativamente ao conjunto 2, exemplificado pelo difratograma na análise total da amostra da amostra NVS-11 (Figura 5.12) identifica-se a presença de anfíbolos (Anf) (os picos de maior intensidade), clorite (Cl), moscovite, feldspatos, piroxena (Px), olivina (Ol), quartzo (Qz), hematite, serpentina, biotite, pirite, plagioclase e magnetite/maghemite.

Na análise dos difratogramas da amostra NVS-11 na determinação da porção argilosa (Figuras 5.11, 5.12, 5.13 e 5.14) identificam-se os picos da clorite e esmectite, sendo o pico na clorite o de maior intensidade podendo esporadicamente ocorrer também a ilite.

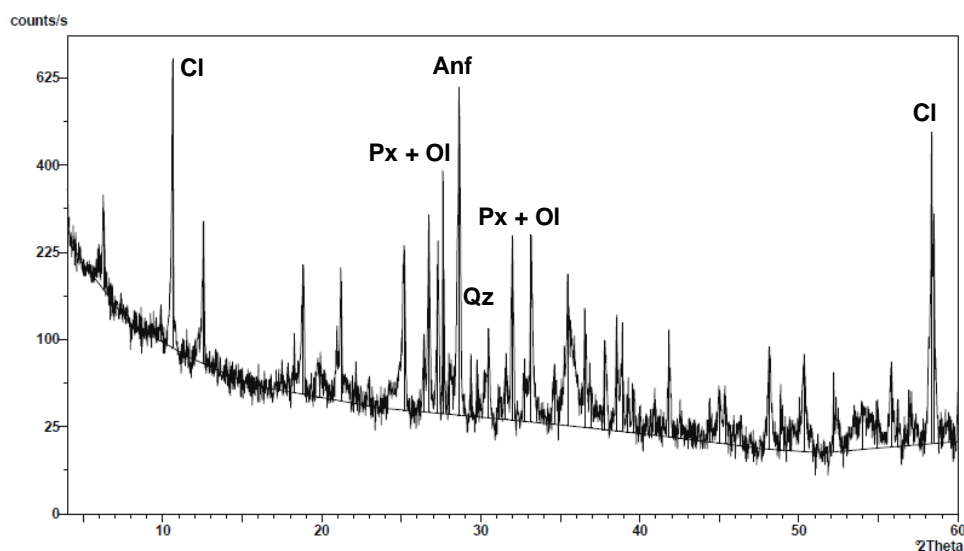


Figura 5.12 – Difratograma tipo representando o conjunto 2 (exemplificado pela amostra NVS-11).

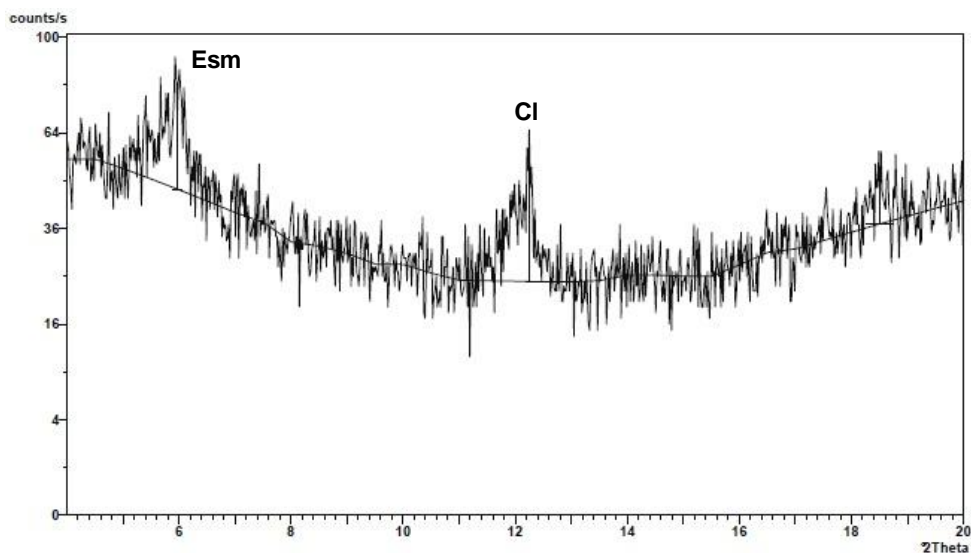


Figura 5.13 – Difractograma tipo representando o conjunto 2 (exemplificado pela amostra NVS-11) da fração argilosa natural.

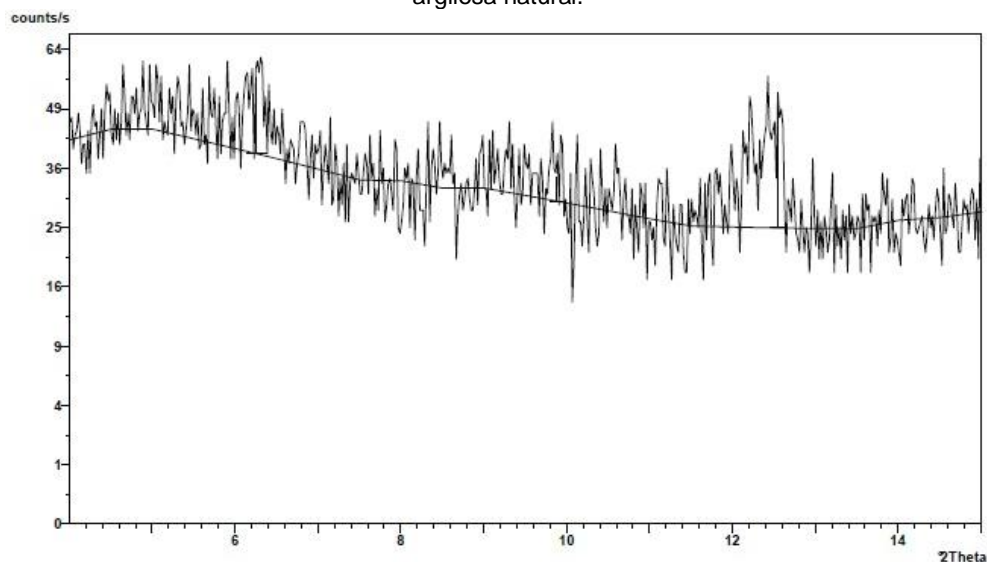


Figura 5.14 – Difractograma tipo representando o conjunto 2 (exemplificado pela amostra NVS-11) da fração argilosa em etilenoglicol.

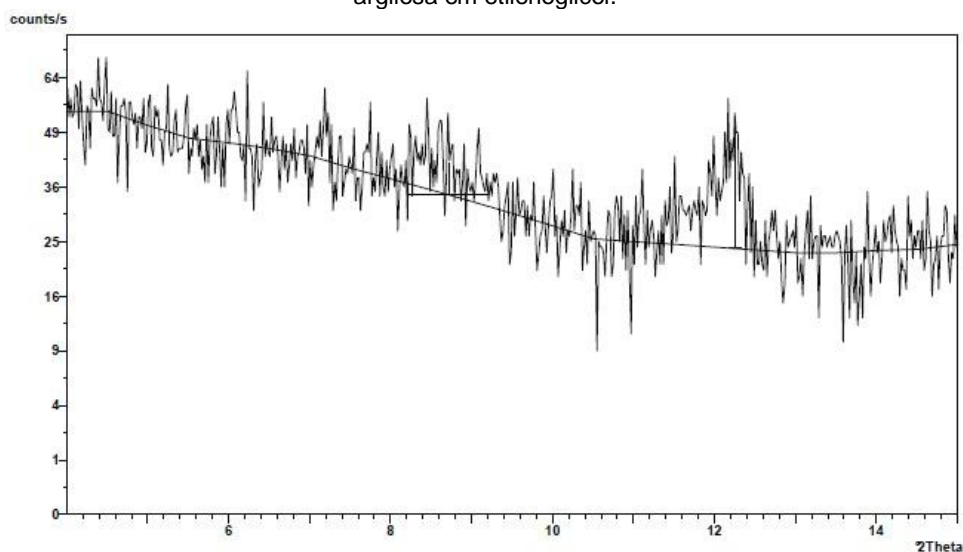


Figura 5.15 – Difractograma tipo representando o conjunto 2 (exemplificado pela amostra NVS-11) da fração argilosa após tratamento a 500 °C.

5.3. Síntese interpretativa

Os solos da zona de estudo são do tipo Cambisolos e Leptosolos, derivados de litologias máficas e ultramáficas. As amostras de solo apresentam claramente um pH ácido a neutro com os valores de pH a variarem entre 5.7 e 7.2. Os solos com os valores de pH mais elevados estão associados claramente a metaperidotitos, granulitos máficos e anfibolitos. Os teores de MO (estimada por perda ao rubro) variam de 1.6 a 8.5%. Estes teores de pH e MO vão ao encontro dos teores obtidos no trabalho de Inácio Ferreira (2004).

Relativamente às variáveis Co, Cr e Ni, o Quadro 5.3 apresenta de uma forma resumida a informação relativa às amostras de solo da zona em estudo.

Quadro 5.3 – Quadro resumo que apresenta os valores de média e mediana para os elementos Co, Cr e Ni nos solos em estudo e comparação com os valores de referência estabelecido nas diferentes legislações.

	Valor limite legislados para solos agrícolas ¹			Valores propostos para solos portugueses ²			Valor crítico ⁶	Cnd ³	Hlnd ⁴	PBsc ⁵	Média	Mediana
	pH < 5.5	5,5 < pH < 7.0	pH > 7	VF	VG	VGE						
Co	-	-	-	8	19	48	20.0	40-50	190	6	48.4	36.1
Cr	50	200	300	21	43	106	100.0	64	(III) -180 (VI) -78	25	132.6	61.5
Ni	30	75	110	16	43	82	35.0	50	100	12	204.5	37.9

¹DR 276, 2009; ²Valores propostos por Inácio Ferreira (2004): VF - valor de fundo geoquímico; VG - valor guia; VGE - valor guia em solos enriquecidos; ³CCME (2011), limites de proteção ambiental e saúde humana em solos de uso agrícola e em parque; ⁴VROM (2009) (valores propostos tendo como referência os teores de argila de 25,0% e de matéria orgânica 10,0%); ⁵BOPV - Boletín Oficial del País Basco (2005), limites para a prevenção e correção dos solos; Abreviaturas: Cnd - Canadá; Hlnd - Holanda; PBsc - País Basco; ⁶Adriano (2001).

A análise global dos resultados permite concluir que:

- Relativamente ao Co 89% das amostras de solo apresentam concentrações superiores ao valor tabelado como valor crítico (20 mg kg⁻¹). O valor médio obtido para este elemento é semelhante ao valor guia encontrado para solos enriquecidos (VGE). Somente cinco amostras excedem largamente o valor de VGE (amostras NVS-6, NVS-9, NVS-10, NVS-11 e NVS-12) correspondendo a amostras de solo que ocorrem em zona de metaperidotitos. Sete dos valores obtidos são superiores aos valores propostos pelo Canadá como valores de intervenção nos solos e nenhum superior ao valor de intervenção estabelecido pela Holanda. Mas avaliando os valores de prevenção e correção de solos no País Basco, a média e mediana obtidas são bastante superiores (6 a 8 vezes superior);
- Para o elemento Cr constata-se que a grande maioria das amostras de solo apresenta valores de concentração abaixo do valor crítico estabelecido (100 mg kg⁻¹) e do VGE (106 mg kg⁻¹). São exceção as amostras NVS-2, NVS-9, NVS-10 e NVS-11 e NVS-12 que apresentam concentrações entre 2.5 e 5.0 vezes dos valores VGE. As amostras NVS-5 e NVS-13 apresentam também concentrações algo elevadas (71 e 74 mg Kg⁻¹). Não é possível comparar com os valores da Holanda pois não existe informação sobre a valência em que o Cr se apresenta. Em relação aos valores de Cr no Canadá, sete amostras apresentam concentrações superiores ao valor limite de qualidade, a média obtida é superior (2 vezes) e a mediana é ligeiramente inferior

ao valor limite de proteção ambiental e saúde humana em solos de uso agrícola e em parques. No entanto a análise comparativa com os valores de Cr estabelecidos para o País Basco também se verifica que o valor da média e mediana (obtidos no âmbito do presente trabalho) são superior ao valor limite de prevenção e correção dos solos.

- c) As amostras de solo apresentam concentrações de Ni que na maioria (13 amostras) dos casos estão acima do valor crítico definido para este elemento (35 mg kg^{-1}). Em relação aos valores propostos para os solos portugueses, a maioria apresenta-se com valores superiores a VG (43 mg Kg^{-1}) e apenas 5 amostras acima do VGE (82 mg Kg^{-1}). Uma vez mais os valores mais elevados verificam-se nas amostras NVS-9, NVS-10 e NVS-11 e NVS-12. As concentrações nestas amostras variam entre 594 e 944 mg kg^{-1} e também a amostra NVS-2 com 168 mg Kg^{-1} . A concentração média deste elemento é 4 vezes superior ao valor limite de proteção ambiental e saúde humana em solos para qualquer uso segundo a legislação do Canadá (50 mg Kg^{-1}), apresentando sete amostras com concentrações superiores a este valor. Em comparação com os valores propostos da legislação na Holanda (100 mg Kg^{-1}), a média é 2 vezes superior (204.5 mg Kg^{-1}). Estabelecendo uma comparação com os valores limite de prevenção e correção dos solos do País Basco é nítida a superioridade da concentração média obtida neste trabalho (cerca de 20 vezes).
- d) Os maiores valores de Co, Cr e Ni nos solos foram obtidos em solos derivados de metaperidotitos (NVP-9, NVP-10, NVP-11 e NVP-12) e por vezes em anfíbolitos (NVP-2 e NVP-13).

Mineralogicamente existem dois grupos de amostras bem definidos: (a) um conjunto composto pelas amostras NVS-7, NVS-8, NVS-9, NVS-10, NVS-11, NVS-12, NVS-13, NVS-15 onde predomina a moscovite, feldspatos, olivina, quartzo, hematite, serpentina, biotite, pirite, plagioclase, magnetite/maghemite e clorite (com ocorrência também de ilite e esmectite) e que explica o conjunto de variáveis associadas ao Cluster 2 e (b) outro constituído pelas restantes amostras e que são constituídas maioritariamente por quartzo, moscovite, ilite, filossilicatos, feldspatos, piroxena, olivina e ilite (com ocorrência também de alguma clorite) que explica o conjunto de variáveis associadas ao Cluster 1.

Capítulo 6 – Caracterização geoquímica das amostras de plantas

A análise dos resultados das análises fornecidos pelo laboratório Acme Analytical Laboratories Ltd, relativos aos 36 elementos analisados, indica que alguns dos elementos apresentam entre 30 a 50% dos valores inferiores aos limites de deteção para a espécie *Lavandula stoechas* L. (alfazema) - Ag, Au, Bi, Ga, Hg, Se, Te, Tl, W; para a espécie *Thymus mastichina* L. (tomilho) - Ag, Au, Bi, Ga, Hg, Te, Th, Tl, U, W, Se; para a espécie *Cistus Ladanifer* L. (esteva) - As, Au, Bi, Ga, Hg, Sb, Se, Te, Tl, U, V e W.

Da análise do Quadro 6.1 podemos constatar que os elementos K, Ca, Mg e Fe são os elementos maiores que apresentam valores médios mais elevados. De entre os elementos vestigiais destacam-se o Mn, Zn, Sr, Ba, Ni, Cr e Cu.

Quadro 6.1 – Estatística univariada (mínimo, media, mediana, máximo e percentis) relativa às concentrações totais registadas na espécie *Lavandula stoechas* L. (alfazema).

		Mínimo	P ₁₀	P ₂₅	Média	Mediana	P ₇₅	P ₉₀	P ₉₅	Máximo
Al	%	0,02	0,04	0,05	0,09	0,07	0,12	0,15	0,17	0,20
Ca	%	0,32	0,40	0,44	0,52	0,50	0,60	0,66	0,69	0,74
Fe	%	0,04	0,07	0,09	0,21	0,20	0,26	0,29	0,45	0,75
K	%	0,49	0,66	0,77	1,12	1,26	1,41	1,50	1,61	1,80
Mg	%	0,15	0,16	0,20	0,29	0,27	0,32	0,43	0,50	0,59
Na	%	0,00	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,04	0,05	0,06
P	%	0,06	0,06	0,08	0,10	0,11	0,13	0,14	0,14	0,14
S	%	0,07	0,08	0,09	0,11	0,11	0,12	0,13	0,14	0,15
As	mg kg ⁻¹	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3	0,4	0,4
B	mg kg ⁻¹	6,5	7,3	8,2	8,9	8,6	9,3	11,2	11,6	11,8
Ba	mg kg ⁻¹	12,4	13,5	20,2	34,6	32,7	41,3	61,2	64,2	67,9
Cd	mg kg ⁻¹	0,0	0,0	0,0	0,3	0,1	0,1	0,7	1,3	2,2
Co	mg kg ⁻¹	0,5	0,6	0,8	3,2	1,6	2,6	7,5	11,0	15,7
Cr	mg kg ⁻¹	4,9	5,7	6,8	22,4	10,8	25,8	27,7	62,8	127,6
Cu	mg kg ⁻¹	9,2	10,3	11,9	17,4	15,6	18,9	22,9	31,0	45,5
La	mg kg ⁻¹	0,4	0,4	0,5	1,0	0,5	0,9	1,9	3,0	4,6
Mn	mg kg ⁻¹	52,3	92,0	108,7	172,2	172,8	225,2	239,6	281,9	359,8
Mo	mg kg ⁻¹	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Ni	mg kg ⁻¹	2,2	2,8	2,9	24,0	4,1	35,2	63,7	85,6	122,9
Pb	mg kg ⁻¹	0,2	0,3	0,4	0,5	0,5	0,5	0,7	0,9	1,1
Sb	mg kg ⁻¹	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Sc	mg kg ⁻¹	0,2	0,3	0,4	0,6	0,6	0,7	1,0	1,1	1,3
Sr	mg kg ⁻¹	7,3	9,4	16,0	26,7	20,0	32,9	54,5	63,0	70,0
Ti	mg kg ⁻¹	9,3	17,6	25,4	70,0	54,5	91,5	156,2	169,7	173,0
V	mg kg ⁻¹	1,0	2,1	3,4	5,7	4,5	8,8	10,4	10,7	10,8
Zn	mg kg ⁻¹	29,6	31,4	34,9	50,4	46,0	62,4	81,4	86,6	88,2

Px – percentil

Com o objetivo de identificar as diferentes associações entre variáveis e uma vez que o número de variáveis era superior ao número de indivíduos (amostras) utilizou-se também no caso das plantas a Classificação Hierárquica em Modo R (variáveis - Figura 6.1a) e Modo Q (amostras - Figura 6.2b). À semelhança das amostras de solos a análise foi, também realizada utilizando o método de Ward como método de amalgamação e o método de 1-Pearson r como o método de medida da distância. Relativamente às variáveis (Figura 6.1a) foi possível identificar dois grandes “clusters”: **Cluster 1** - constituído pelas variáveis Pb, Ca,

Zn, S, Sb, Ba, K, As, La, Th, Mn, Sr e Pb; **Cluster 2** – constituído pelas variáveis [sub-cluster 2.1: Co, Mg, Cr, Ni] e [sub-cluster 2.2: Al, V, Sc, Fe e Cu].

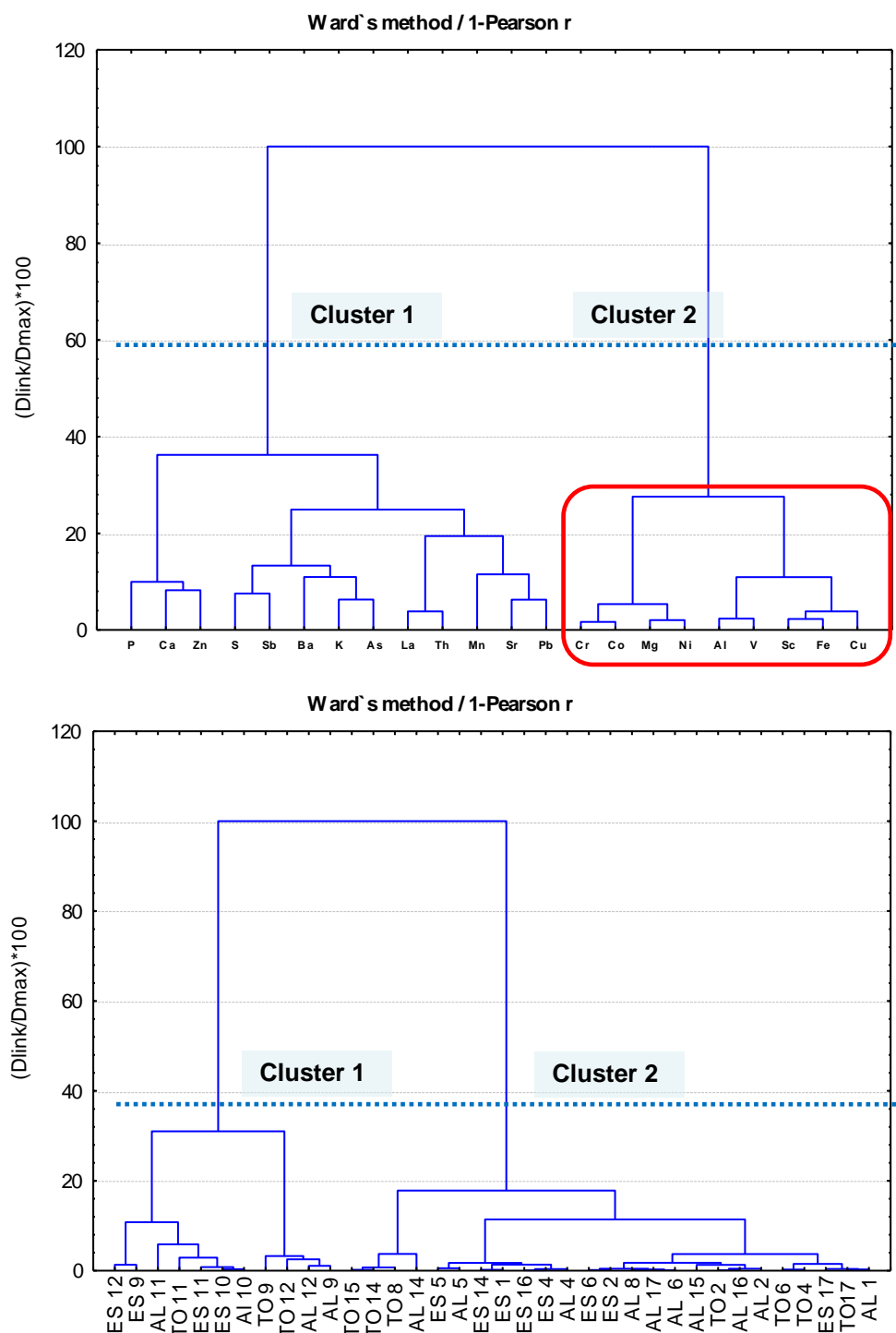


Figura 6.1 – Resultados da Classificação Hierárquica em (a) Modo R (variáveis) e (b) Modo Q (indivíduos). A codificação refere-se a: AL (*Lavandula stoechas* L.), TO (*Thymus mastichina* L.) e ES (*Cistus Ladanifer* L.).

Relativamente aos indivíduos (Figura 6.1b) foi possível identificar dois grandes *clusters*: **Cluster 1** - constituído pelas amostras codificadas com AL (*Lavandula stoechas* L. - alfazema), TO (*Thymus mastichina* L. - tomilho) e ES (*Cistus Ladanifer* L. - esteva) amostradas nos locais NVS-9, NVS-10, NVS-11 e NVS-12; **Cluster 2** - constituído pelas restantes amostras.

6.1. *Lavandula stoechas* L. (Alfazema)

O Quadro 6.2 apresenta os valores da média, mediana, e percentis tendo em consideração o conjunto total das amostras da espécie *Lavandula stoechas* L. (alfazema).

Quadro 6.2 – Estatística univariada (mínimo, média, mediana, máximo e percentis e desvio padrão) relativa às concentrações totais registadas na espécie *Lavandula stoechas* L. (alfazema). (N= 14 amostras)

		Mínimo	P ₁₀	P ₂₅	Média	Mediana	P ₇₅	P ₉₀	P ₉₅	Máximo
Al	%	0,02	0,04	0,05	0,09	0,09	0,13	0,16	0,17	0,20
Ca	%	0,32	0,40	0,43	0,52	0,50	0,61	0,66	0,69	0,74
Fe	%	0,04	0,07	0,09	0,22	0,20	0,27	0,29	0,45	0,75
K	%	0,49	0,65	0,75	1,11	1,20	1,43	1,50	1,61	1,80
Mg	%	0,15	0,15	0,19	0,29	0,27	0,33	0,44	0,50	0,59
P	%	0,06	0,06	0,07	0,10	0,11	0,13	0,14	0,14	0,14
S	%	0,07	0,08	0,09	0,11	0,11	0,12	0,13	0,14	0,15
As	mg kg ⁻¹	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,4	0,4	0,4
Ba	mg kg ⁻¹	12,4	13,0	18,4	34,5	32,7	42,3	62,1	64,2	67,9
Co	mg kg ⁻¹	0,4	0,5	0,7	3,2	1,6	2,7	8,5	11,0	15,6
Cr	mg kg ⁻¹	4,9	5,7	6,7	22,3	10,3	26,6	27,9	62,8	127,6
Cu	mg kg ⁻¹	9,2	9,9	11,5	17,5	15,6	19,2	23,3	31,0	45,5
La	mg kg ⁻¹	0,3	0,3	0,4	1,1	0,6	0,9	1,9	3,0	6,3
Mn	mg kg ⁻¹	52,3	86,0	107,0	172,8	172,8	228,4	240,0	281,9	359,8
Ni	mg kg ⁻¹	2,2	2,7	2,9	24,0	4,1	42,8	65,5	85,6	122,9
Pb	mg kg ⁻¹	0,2	0,3	0,3	0,5	0,5	0,6	0,7	0,9	1,1
Sb	mg kg ⁻¹	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1
Sc	mg kg ⁻¹	0,2	0,3	0,3	0,6	0,6	0,8	1,0	1,1	1,3
Sr	mg kg ⁻¹	7,3	9,0	15,5	26,7	20,0	35,5	59,2	63,0	70,0
Th	mg kg ⁻¹	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1
V	mg kg ⁻¹	1,0	1,7	3,9	5,8	4,8	9,1	10,7	10,7	10,8
Zn	mg kg ⁻¹	29,6	31,1	34,6	50,4	45,9	65,9	85,8	86,6	88,2

Px – percentil

Para facilitar a visualização apresenta-se na figura 6.2 a representação das concentrações de alguns elementos maiores (Al, Ca, Fe, K, Mg) e vestigiais (As, Ba, Co, Cr, Cu, La, Mn, Ni, Pb, Sb, Sc, Sr, Th, V, Zn) nas caixas de bigodes (*boxplots*).

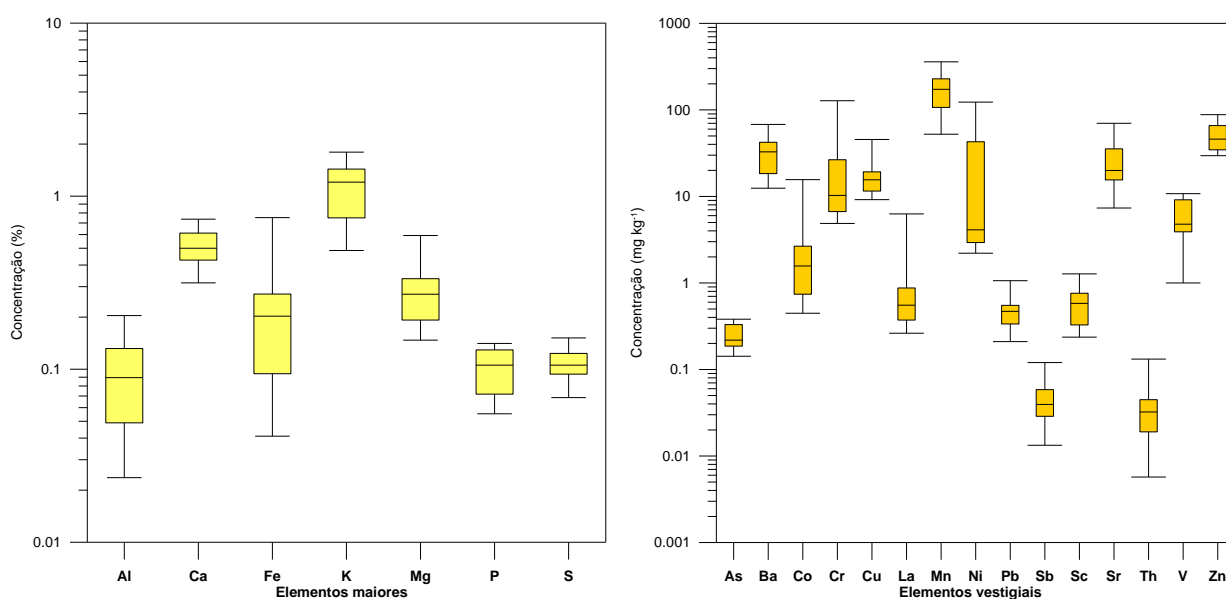


Figura 6.2 – Representação em diagramas “Boxplot” das concentrações dos elementos maiores e vestigiais em amostras de *Lavandula stoechas* L. (alfazema).

Da análise do Quadro 6.2 e da figura 6.2 podemos concluir que os elementos Ca 0.52% (0.32 – 0.72%), Mg 0.29% (0.15 – 0.59%), Fe 0.22% (0.04 – 0.75%) são os elementos maiores que apresentam os teores médios mais elevados.

Os elementos vestigiais que apresentam concentrações médias mais elevadas são (variação de teores entre parêntesis): Mn: 172.8 mg kg⁻¹ (52 - 360 mg kg⁻¹), Zn: 50.4 mg kg⁻¹ (30 - 88 mg kg⁻¹), Ba: 34.5 mg Kg⁻¹ (12 - 68 mg kg⁻¹), Sr: 26.7 mg kg⁻¹ (7 - 70 mg kg⁻¹), Ni: 24mg kg⁻¹ (2 - 123 mg kg⁻¹), Cr: 22.3 mg kg⁻¹ (5 - 128 mg kg⁻¹) e Cu: 17.5 mg Kg⁻¹ (9 - 46 mg kg⁻¹). Os elementos V (5.8 mg kg⁻¹) e Co (3.2 mg kg⁻¹) apresentam valor de média inferior a 10 mg kg⁻¹.

6.1.1. Concentrações totais de Co, Cr e Ni na espécie *Lavandula stoechas* L. (alfazema)

A figura 6.3 apresenta a distribuição das concentrações totais de Co, Cr e Ni nas amostras da *Lavandula stoechas* L. (alfazema). A análise da figura evidencia que as concentrações mais elevadas de Co, Cr e Ni ocorrem nas amostras NVP-9, NVS-10, NVS-11 e NVS-12.

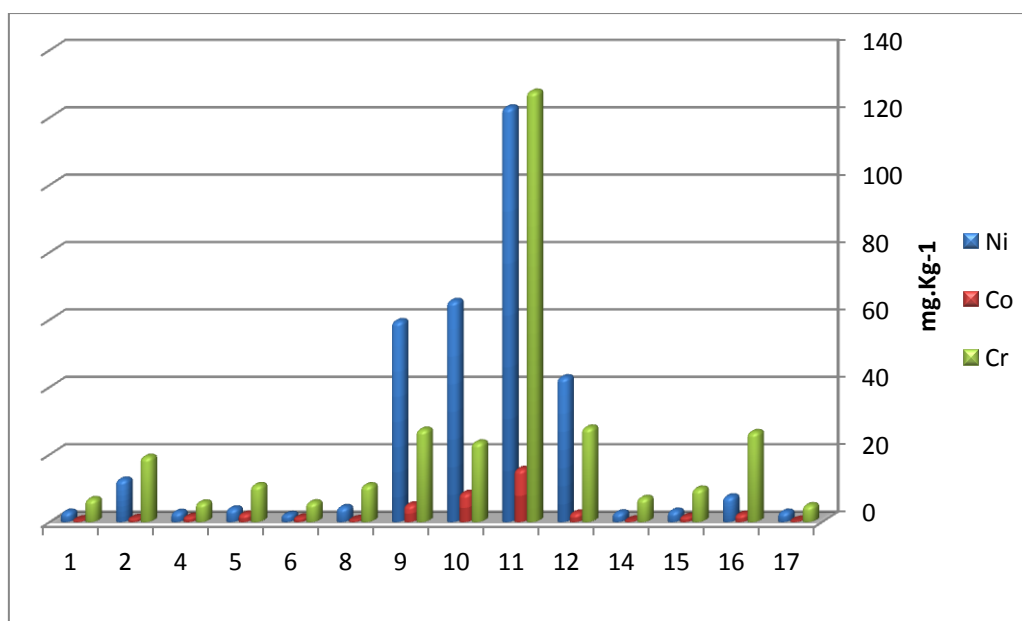


Figura 6.3 – Concentrações de Co, Cr e Ni presentes nas amostras da espécie *Lavandula stoechas* L. (alfazema).

As figuras 6.4, 6.5 e 6.6 apresentam a distribuição pontual os teores de Co, Cr e Ni registados na espécie *Lavandula stoechas* L. (alfazema).

A partir da análise das figuras podemos observar que os três elementos apresentam uma distribuição espacial semelhante, com as concentrações mais elevadas a ocorrerem nos metaperidotitos e anfibolitos e os valores mais baixos nos gnaisses de Bragança. Destacam-se as amostras NVP-9, NVP-10, NVP-11 e NVP-12 que ocorrem predominantemente em zona de metaperidotitos.

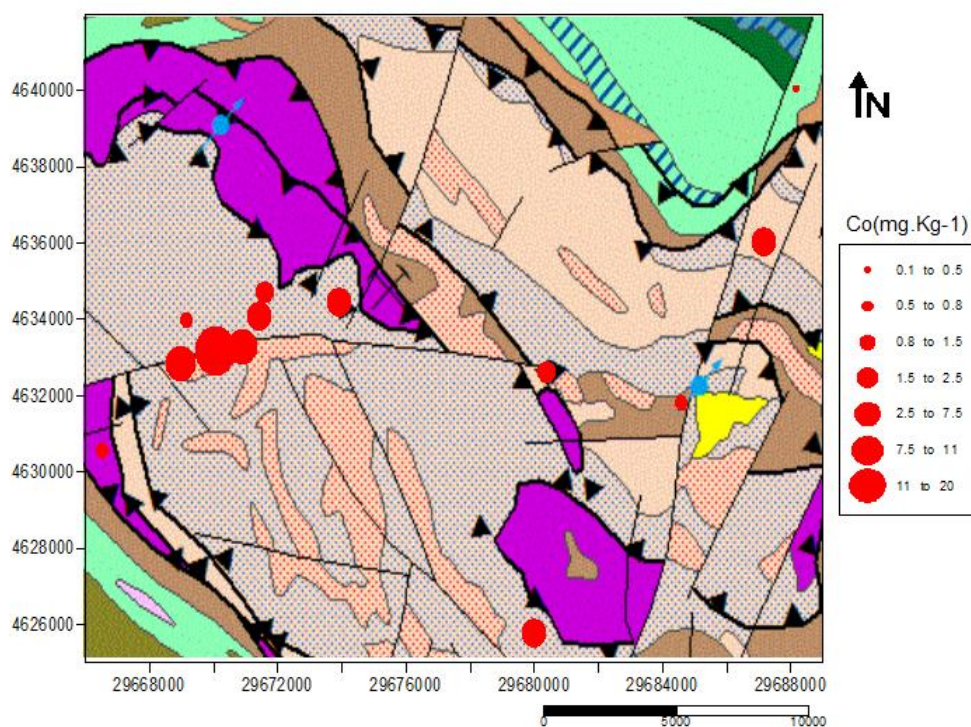


Figura 6.4 – Cartografia pontual das concentrações de Co nas amostras espécie *Lavandula stoechas* L. (alfazema) (valores sobrepostos sobre a geologia da área em estudo).

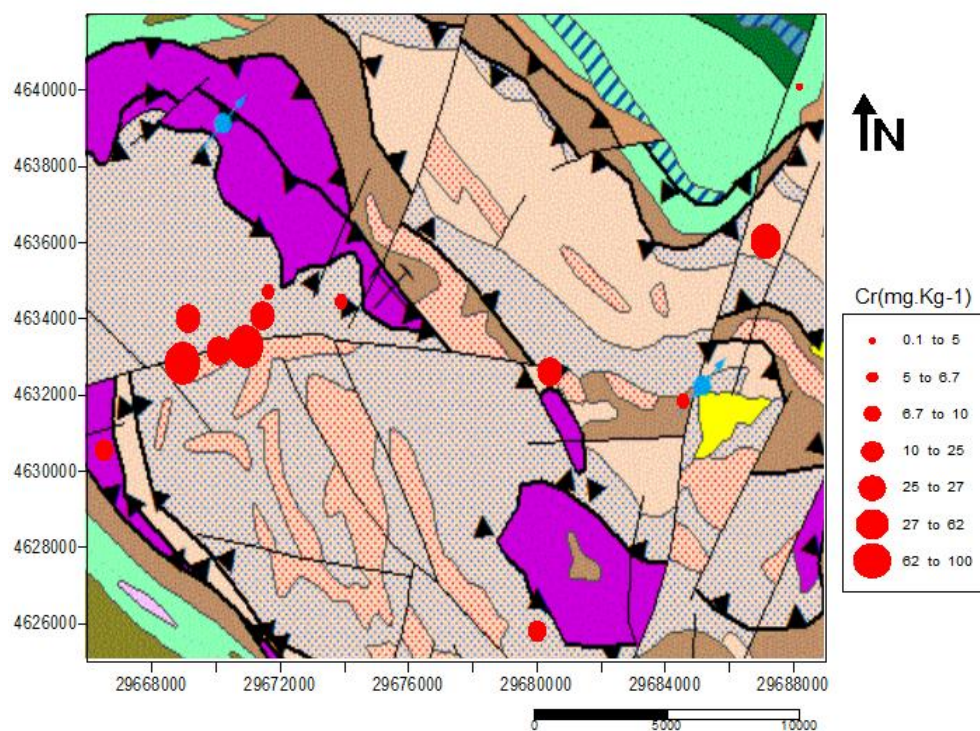


Figura 6.5 – Cartografia pontual das concentrações de Cr nas amostras espécie *Lavandula stoechas* L. (alfazema) (valores sobrepostos sobre a geologia da área em estudo).

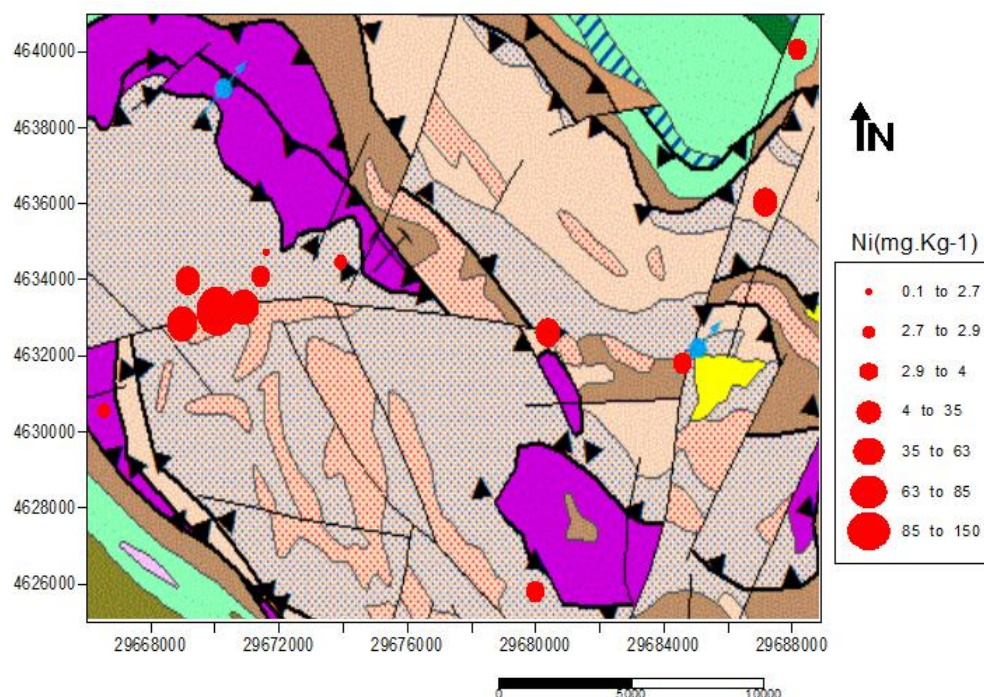


Figura 6.6 – Cartografia pontual das concentrações de Ni nas amostras espécie *Lavandula stoechas* L. (alfazema) (valores sobrepostos sobre a geologia da área em estudo).

Quadro 6.3 – Teores de Co, Cr e Ni (Al, Fe, Mg) na espécie *Lavandula stoechas* L. (alfazema) e respectivos valores da média, mediana, percentis e os valores de referência, crítico e de toxicidade para os elementos em estudo.

Amostra	Co	Cr	Ni	Al	Fe	Mg
NVP-1	0,6	6,7	3,0	0,05	0,07	0,15
NVP-2	1,2	19,2	12,5	0,10	0,15	0,33
NVP-4	1,6	5,7	2,9	0,13	0,24	0,24
NVP-5	2,0	8,9	3,9	0,15	0,22	0,30
NVP-6	1,4	5,7	2,2	0,10	0,20	0,31
NVP-8	0,7	10,8	4,3	0,05	0,09	0,15
NVP-9	5,1	27,3	59,5	0,08	0,27	0,44
NVP-10	8,5	23,5	65,5	0,04	0,28	0,40
NVP-11	15,7	127,6	122,9	0,10	0,75	0,59
NVP-12	2,7	27,9	42,8	0,06	0,20	0,29
NVP-14	0,5	7,0	2,7	0,06	0,08	0,19
NVP-15	1,6	9,8	3,3	0,16	0,13	0,16
NVP-16	2,3	26,6	7,5	0,20	0,29	0,25
NVP-17	0,5	4,9	2,9	0,02	0,04	0,24
Mínimo	0,4	4,9	2,2	0,02	0,04	0,15
P ₁₀	0,5	5,7	2,7	0,04	0,07	0,15
P ₂₅	0,7	6,7	2,9	0,05	0,09	0,19
Mediana	1,6	10,3	4,1	0,09	0,20	0,27
Média	3,2	22,3	24,0	0,09	0,22	0,29
P ₇₅	2,7	26,6	42,8	0,13	0,27	0,33
P ₉₀	8,5	27,9	65,5	0,16	0,29	0,44
P ₉₅	11,0	62,8	85,6	0,17	0,45	0,50
Máximo	15,6	127,6	122,9	0,20	0,75	0,59
V. de referência ⁽²⁾	0,2	1,5	1,5	-	-	-
V. normais em plantas ⁽¹⁾	0,02-1	0,1- 0,5	0,1-5	-	-	-
V. de toxicidade ⁽¹⁾	15-50	5-30	10-100	-	-	-

⁽¹⁾Kabata-Pendias (2001); ⁽²⁾Markert (1994)

A comparação das concentrações totais com os valores típicos em plantas, com o valor tóxico ou excessivo e ainda com o valor de referência (Quadro 6.3) para a planta *Lavandula stoechas* L. (alfazema) mostra que algumas amostras (NVP-9, NVP-10, NVP-11 e NVP-12) apresentam valores em Co, Cr e Ni acima do valor estabelecido como tóxico.

Relativamente às concentrações de Co, todas as amostras apresentam concentrações superiores ao valor de referência. Refira-se que a média obtida é de $3,2 \text{ mg kg}^{-1}$ com concentrações a variarem entre 0,5 e $15,6 \text{ mg kg}^{-1}$. Nove das amostras apresentam valores superiores ao valor normal mas sempre abaixo no valor crítico e uma amostra (NVP-11) apresenta uma concentração superior ao valor de toxicidade.

Em termos das concentrações de Cr todas as amostras apresentam valores superiores ao valor considerado normal e ao valor de referência. A média de concentrações obtida é de $22,3 \text{ mg kg}^{-1}$ com valores de concentração a variarem entre 4,9 a $127,6 \text{ mg kg}^{-1}$. Apenas uma amostra (NVP-17) apresenta um valor entre o valor normal e o valor de toxicidade. As restantes amostras apresentam concentrações superiores ao valor tóxico, das quais se destaca a amostra NVP-11 com uma concentração de $127,6 \text{ mg kg}^{-1}$.

Relativamente às concentrações de Ni, verificamos que todas as amostras apresentam valores superiores ao valor de referência (com um valor de média de $24,0 \text{ mg kg}^{-1}$) variando os valores de 2,2 a $122,9 \text{ mg kg}^{-1}$. A amostra NVP-16 apresenta uma concentração superior ao valor considerado normal para as plantas, enquanto cinco amostras apresentam valores superiores ao valor estabelecido com tóxico (destaca-se a amostra NVP-11 com o valor de $122,9 \text{ mg kg}^{-1}$).

Verifica-se também que os elementos Mg e Fe apresentam também valores mais elevados nas amostras NVP-9, NVP-10, NVP-11 mostrando claramente a influência das características composicionais dos solos (solos em zonas de metaperidotitos) nas plantas em estudo.

Relativamente ao Al verifica-se que as maiores concentrações são observadas na maioria dos casos nas plantas colhidas na zona dos granulitos máficos.

6.1.2. Distribuição de Co, Cr e Ni nas diferentes componentes da espécie *Lavandula stoechas* L. (alfazema)

Os Quadros 6.4 a 6.7 apresentam a distribuição das concentrações dos elementos Co, Cr e Ni, nas diferentes componentes da espécie *Lavandula stoechas* L. (alfazema).

Quadro 6.4 – Teores de Co, Cr, Ni, (Al, Fe, Mg) nas flores (FL) da espécie *Lavandula stoechas* L. (alfazema) e o respectivo peso seco (em g). Concentrações expressas em mg kg⁻¹ excepto para Al, Fe e Mg em %.

Amostra	Peso	Co	Cr	Ni	Al	Fe	Mg
NVP-1 F _L	8,0	0,4	3,7	3,2	0,03	0,05	0,24
NVP-2-F _L	9,4	0,7	9,1	9,9	0,05	0,08	0,43
NVP-4-F _L	4,0	0,9	4,0	3,0	0,08	0,12	0,31
NVP-5-F _L	17,5	1,9	10,7	5,8	0,13	0,20	0,45
NVP-6-F _L	16,7	1,1	5,7	2,6	0,08	0,15	0,48
NVP-8-F _L	16,2	0,9	16,8	7,5	0,06	0,12	0,27
NVP-9 F _L	8,4	6,8	53,9	73,3	0,12	0,42	0,59
NVP-10-F _L	1,7	2,6	10,0	31,2	0,02	0,12	0,52
NVP-11-F _L	18,8	12,4	81,9	84,2	0,09	0,74	0,75
NVP-12-F _L	25,2	2,9	26,3	49,3	0,07	0,23	0,48
NVP-14-F _L	12,2	1,8	29,6	10,4	0,25	0,32	0,44
NVP-15-F _L	14,2	1,7	11,1	5,4	0,15	0,15	0,38
NVP-16-F _L	3,3	1,3	8,8	5,4	0,12	0,18	0,41
NVP-17-F _L	1,6	0,6	3,4	6,5	0,04	0,06	0,50

Quadro 6.5 – Teores de Co, Cr, Ni, (Al, Fe, Mg) nas folhas (FO) da espécie *Lavandula stoechas* L. (alfazema) e o respectivo peso seco (em g). Concentrações expressas em mg kg⁻¹ excepto para Al, Fe e Mg em %.

Amostra	Peso	Co	Cr	Ni	Al	Fe	Mg
NVP-1 F _O	24,5	0,9	6,2	3,8	0,09	0,14	0,19
NVP-2-F _O	20,0	1,3	21,6	13,3	0,13	0,20	0,47
NVP-4-F _O	11,0	4,0	11,8	5,5	0,34	0,67	0,39
NVP-5-F _O	35,5	2,9	11,6	6,4	0,30	0,45	0,60
NVP-6-F _O	16,7	1,1	5,7	2,6	0,08	0,15	0,48
NVP-8-F _O	16,2	0,9	16,8	7,5	0,06	0,12	0,27
NVP-9 F _O	8,4	6,8	53,9	73,3	0,12	0,42	0,59
NVP-10-F _O	1,7	2,6	10,0	31,2	0,02	0,12	0,52
NVP-11-F _O	18,8	12,4	81,9	84,2	0,09	0,74	0,75
NVP-12-F _O	25,2	2,9	26,3	49,3	0,07	0,23	0,48
NVP-14-F _O	12,2	1,8	29,6	10,4	0,25	0,32	0,44
NVP-15-F _O	14,2	1,7	11,1	5,4	0,15	0,15	0,38
NVP-16-F _O	3,3	1,3	8,8	5,4	0,12	0,18	0,41
NVP-17-F _O	1,6	0,6	3,4	6,5	0,04	0,06	0,50

Quadro 6.6 – Teores de Co, Cr, Ni, (Al, Fe, Mg) nos caules (C) da espécie *Lavandula stoechas* L. (alfazema) e o respectivo peso seco (em g). Concentrações expressas em mg kg⁻¹ excepto para Al, Fe e Mg em %.

Amostra	Peso	Co	Cr	Ni	Al	Fe	Mg
NVP-1 C	27,9	0,3	3,8	1,7	0,01	0,02	0,11
NVP-2-C	41,7	0,5	9,9	9,5	0,04	0,06	0,26
NVP-4-C	16,4	0,3	2,8	1,6	0,02	0,03	0,16
NVP-5-C	74,2	1,0	5,0	2,1	0,06	0,09	0,20
NVP-6-C	73,6	0,6	3,0	0,7	0,04	0,08	0,18
NVP-8-C	84,7	0,3	11,8	3,4	0,01	0,03	0,11
NVP-9-C	46,1	2,4	9,7	27,8	0,03	0,09	0,25
NVP-10-C	19,0	8,5	18,9	44,0	0,03	0,21	0,27
NVP-11-C	110,3	16,1	57,9	87,8	0,09	0,60	0,44
NVP-12-C	118,2	1,7	17,3	31,6	0,04	0,12	0,20
NVP-14-C	71,9	0,2	3,4	1,2	0,01	0,01	0,12
NVP-15-C	125,1	0,4	3,8	1,2	0,04	0,04	0,13
NVP-16-C	28,1	0,4	5,4	2,0	0,04	0,05	0,14
NVP-17-C	56,9	0,2	3,4	2,0	0,01	0,02	0,20

Quadro 6.7 – Teores de Co, Cr, Ni, (Al, Fe, Mg) nas raízes (R) da espécie *Lavandula stoechas* L. (alfazema) e o respectivo peso seco (em g). Concentrações expressas em mg kg⁻¹ excepto para Al, Fe e Mg em %.

Amostra	Peso	Co	Cr	Ni	Al	Fe	Mg
NVP-1-R	13,0	1,0	15,6	3,9	0,05	0,06	0,11
NVP-2-R	15,0	3,1	48,4	21,3	0,24	0,36	0,29
NVP-4-R	4,9	1,0	3,0	1,3	0,08	0,10	0,08
NVP-5-R	49,0	2,7	12,2	4,2	0,17	0,26	0,17
NVP-6-R	5,5	2,0	6,4	2,2	0,11	0,24	0,18
NVP-8-R	22,2	1,7	11,5	4,3	0,10	0,19	0,11
NVP-9-R	17,4	10,2	49,6	116,7	0,14	0,45	0,45
NVP-10-R	5,1	14,4	33,0	160,8	0,06	0,42	0,43
NVP-11-R	33,1	15,7	447,6	242,0	0,06	0,55	0,35
NVP-12-R	36,7	3,3	30,4	45,4	0,07	0,21	0,23
NVP-14-R	24,0	0,4	4,6	2,0	0,04	0,04	0,11
NVP-15-R	135,4	2,2	14,1	4,1	0,22	0,16	0,15
NVP-16-R	13,1	6,7	84,5	21,5	0,53	0,81	0,32
NVP-17-R	26,5	0,8	8,5	3,9	0,05	0,07	0,14

O Quadro 6.8 apresenta os valores da média, mediana e percentis (P₂₅ e P₇₅) das concentrações (em mg kg⁻¹) de Ni, Co e Cr nas diferentes componentes.

Quadro 6.8 – Média, mediana e percentis (P₂₅ e P₇₅) dos teores (em mg kg⁻¹) de Ni, Co e Cr nas diferentes componentes.

	Co				Cr				Ni			
	F _L	F _O	C	R	F _L	F _O	C	R	F _L	F _O	C	R
Min	0,4	0,6	0,2	0,4	3,4	4,4	2,8	3,0	2,6	3,8	0,7	1,3
P ₂₅	0,9	1,1	0,3	1,0	5,7	8,9	3,4	8,5	5,4	5,1	1,6	3,9
Md	2,6	3,9	2,4	4,6	19,6	23,6	11,2	55,0	21,3	29,0	15,5	45,3
Mdn	1,5	3,2	0,5	2,4	10,4	14,7	5,2	14,9	7,0	6,1	2,0	4,3
P ₇₅	2,6	5,0	1,7	6,7	26,3	32,0	11,8	48,4	31,2	62,9	27,8	45,4
Max	12,4	15,9	16,1	15,7	82,0	86,2	57,9	447,6	84,2	136,3	87,8	242,0

F_L - flor, F_O - folha, C - caule e R - raiz.; Md – valor da média; Mdn – valor da mediana

A análise conjunta dos resultados dos Quadros 6.4 a 6.8 permite concluir que as amostras da espécie *Lavandula stoechas* L. (alfazema) apresentam as concentrações médias mais elevadas de Co, Cr e Ni nas raízes, seguida pelas concentrações nas folhas, flores e caules.

As figuras 6.7, 6.8 e 6.9 apresentam a distribuição das concentrações de Co, Cr e Ni nas diferentes componentes das amostras da espécie *Lavandula stoechas* L. (alfazema).

Da análise da figura 6.9 verifica-se que as concentrações mais elevadas de Ni, nas diferentes componentes de cada amostra, são registadas na amostra NVP-11, seguida pelas amostras NVP-9, NVP-10 e NVP-12. De igual modo verificamos que a amostra NVP-11 apresenta as concentrações mais elevadas de Co (em todas as componentes), seguido pela raiz de NVP-10 e NVP-9, pelo caule NVP-10, a flor NVP-6 e a raiz da amostra NVP-16.

Os teores de Cr são mais elevados são registados na raiz da amostra NVP-11 e 16, na flor e folha da amostra NVP-11, e nas folhas da amostra NVP-12. Em seguida temos os teores das flores e raízes da amostra NVP-9 e os teores na raiz de NVP-2.

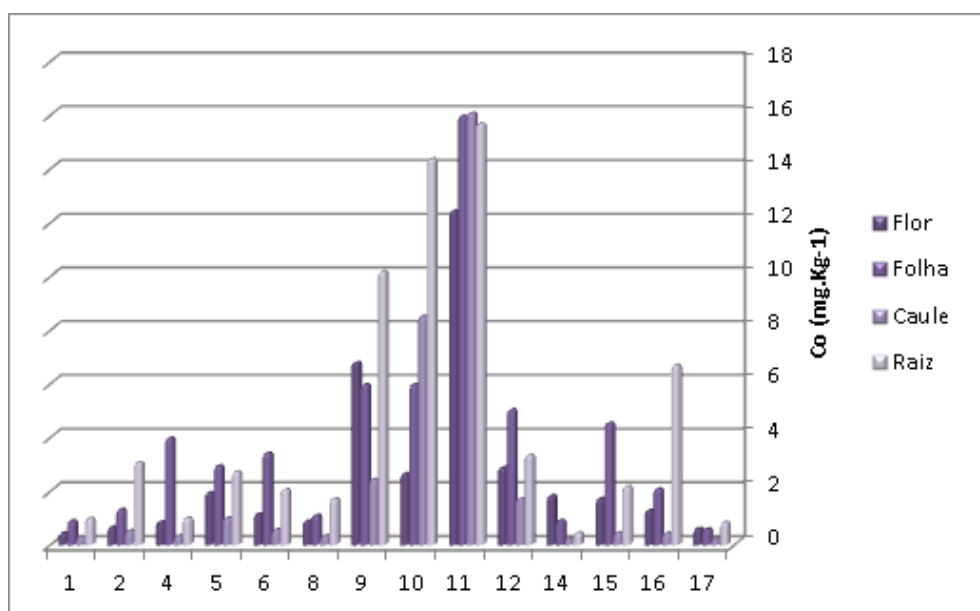


Figura 6.7 – Distribuição das concentrações de Co nas diferentes componentes (flor, folha, caule e raiz) das amostras da espécie *Lavandula stoechas* L. (alfazema) em estudo.

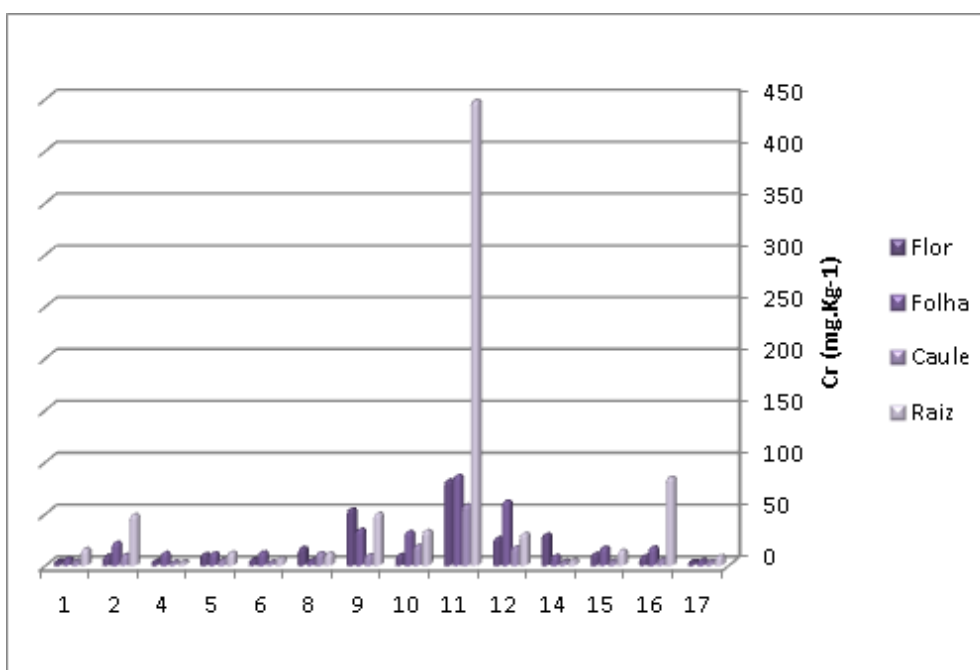


Figura 6.8 – Distribuição das concentrações de Cr nas diferentes componentes (flor, folha, caule e raiz) das amostras da espécie *Lavandula stoechas* L. (alfazema) em estudo.

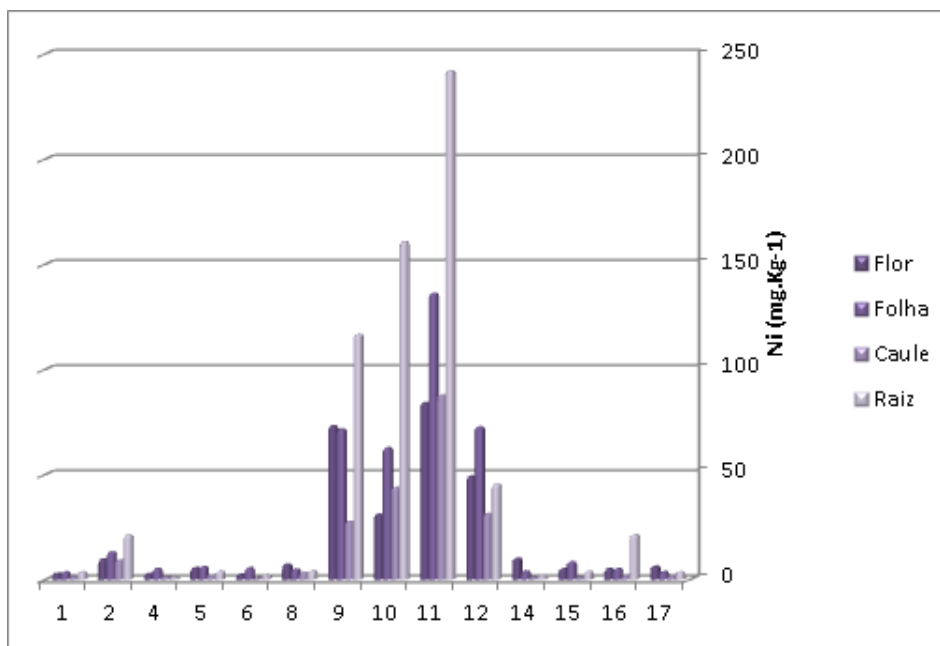


Figura 6.9 – Distribuição das concentrações de Ni nas diferentes componentes (flor, folha, caule e raiz) das amostras da espécie *Lavandula stoechas* L. (alfazema) em estudo.

6.2. *Thymus mastichina* L. (Tomilho)

O Quadro 6.9 apresenta os valores da média, mediana, e percentis tendo em consideração o conjunto total das amostras da espécie *Thymus mastichina* L. (tomilho).

Quadro 6.9 – Estatística univariada relativa às concentrações totais registadas (mínimo, média, mediana, máximo e percentis (P₁₀, P₂₅, P₇₅, P₉₀ e P₉₅) na espécie *Thymus mastichina* L. (tomilho). (N=10 amostras).

		Mínimo	P ₁₀	P ₂₅	Média	Mediana	P ₇₅	P ₉₀	P ₉₅	Máximo
Al	%	0,02	0,04	0,05	0,08	0,06	0,08	0,14	0,17	0,20
Ca	%	0,32	0,39	0,42	0,52	0,51	0,63	0,69	0,70	0,71
Fe	%	0,05	0,05	0,06	0,16	0,12	0,24	0,33	0,37	0,40
K	%	0,59	0,60	0,61	0,75	0,72	0,81	1,00	1,01	1,03
Mg	%	0,08	0,12	0,13	0,22	0,19	0,30	0,37	0,39	0,41
P	%	0,05	0,06	0,07	0,09	0,08	0,11	0,14	0,14	0,14
S	%	0,06	0,08	0,08	0,09	0,10	0,10	0,11	0,12	0,12
As	mg kg ⁻¹	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,4	0,4	0,5
Ba	mg kg ⁻¹	14,3	40,4	44,1	47,7	48,7	55,8	58,9	62,9	67,0
Co	mg kg ⁻¹	0,4	1,1	1,2	2,3	1,4	2,4	5,1	6,0	6,9
Cr	mg kg ⁻¹	3,9	5,2	6,7	12,3	10,2	15,2	24,1	24,6	25,0
Cu	mg kg ⁻¹	8,0	9,4	9,8	13,2	12,9	15,6	17,9	19,6	21,2
La	mg kg ⁻¹	0,2	0,2	0,3	1,7	0,7	2,7	4,7	5,0	5,4
Mn	mg kg ⁻¹	36,5	73,8	88,4	133,2	115,5	171,0	198,0	242,6	287,3
Ni	mg kg ⁻¹	2,1	2,4	3,0	19,5	4,7	25,4	48,2	68,8	89,4
Pb	mg kg ⁻¹	0,3	0,3	0,4	0,5	0,5	0,7	0,8	0,9	1,0
Sb	mg kg ⁻¹	0,1	0,7	3,3	13,7	9,5	12,3	30,8	39,7	48,7
Sc	mg kg ⁻¹	0,0	0,2	0,3	0,5	0,4	0,6	0,7	0,9	1,0
Sr	mg kg ⁻¹	8,5	8,9	13,4	25,9	23,2	39,2	46,4	46,8	47,2
Th	mg kg ⁻¹	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
V	mg kg ⁻¹	1,4	1,6	2,7	4,6	5,0	5,5	6,9	11,4	15,8
Zn	mg kg ⁻¹	14,5	19,8	21,2	24,5	25,5	30,6	31,6	33,6	35,7

Px – percentil

Para facilitar a visualização apresenta-se na figura 6.10 a representação das concentrações de alguns elementos maiores (Al, Ca, Fe, Mg) e vestigiais (As, Ba, Co, Cr, Cu, La, Mn, Ni, Pb, Sb, Sc, Sr, Th, V, Zn) nas caixas de bigodes (boxplots).

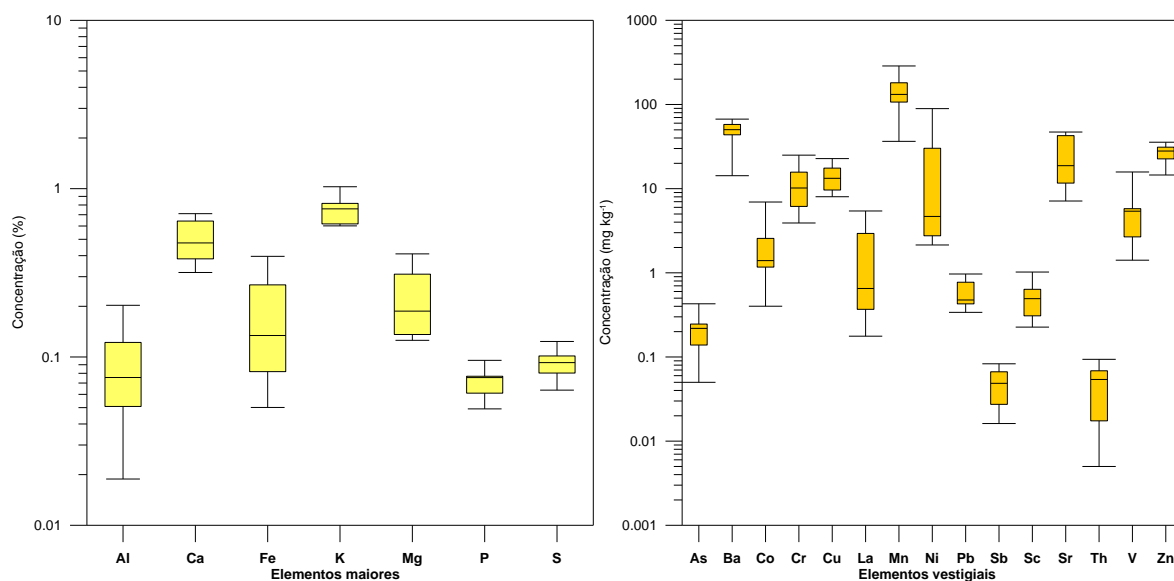


Figura 6.10 – Representação em diagramas de extremos e quartis (“Boxplot”) das concentrações dos elementos maiores e vestigiais em amostras de *Thymus mastichina* L. (tomilho).

Da análise conjunta do Quadro 6.9 e da figura 6.10 podemos constatar que para a espécie *Thymus mastichina* L., os elementos Ca com 0,52% (variação entre 0,32 – 0,71%), Mg com 0,22% (variação entre 0,08 – 0,41%), o Fe com 0,16% (variação entre 0,05 – 0,40%) são os que apresentam valores mais elevados. Relativamente aos elementos vestigiais presentes nas amostras destacam-se, por ordem de abundância os elementos: Mn com valor médio de 133,2 mg kg⁻¹ (36,5 – 287,3 mg kg⁻¹), Ba 47,7 mg kg⁻¹ (14,3 - 67 mg kg⁻¹), Sr 25,9 mg kg⁻¹ (8,5 – 47,2 mg kg⁻¹), seguidos pelo Zn 24,5 mg kg⁻¹ (14,5 – 35,7 mg kg⁻¹), o Ni 19,5 mg kg⁻¹ (2,1 – 89,4 mg kg⁻¹), Cu 13,2 mg kg⁻¹ (8 – 21,2 mg kg⁻¹) e Cr 12,3 mg kg⁻¹ (3,9 - 25 mg kg⁻¹).

6.2.1. Concentrações totais de Co, Cr e na espécie *Thymus mastichina* L. (tomilho)

A figura 6.11 apresenta a distribuição dos elementos Co, Cr e Ni nas diferentes amostras. Da análise da figura podemos afirmar que os valores de Ni mais elevados estão nas amostras NVP-9, NVP-11 e NVP-12; os teores mais elevados de Co nas amostras de NVP-11, NVP-12 e NVP-4; e os teores mais elevados de Cr nas amostras de NVP-11, NVP-12, NVP-2 e NVP-4.

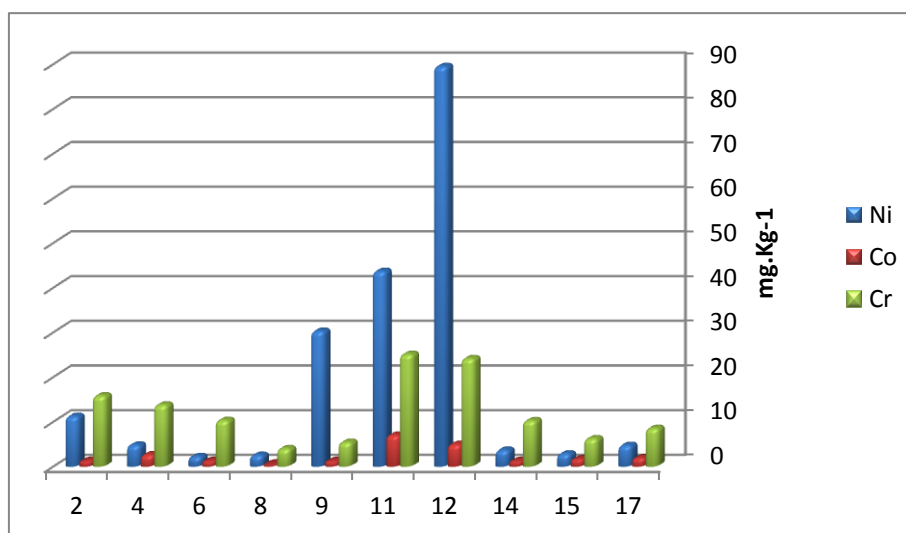


Figura 6.11 – Concentrações de Co, Cr e Ni presentes nas amostras da espécie *Thymus mastichina* L. (tomilho).

As figuras 6.12, 6.13 e 6.14 apresentam a cartografia pontual das concentrações de Co, Cr e Ni projetada sobre a geologia local.

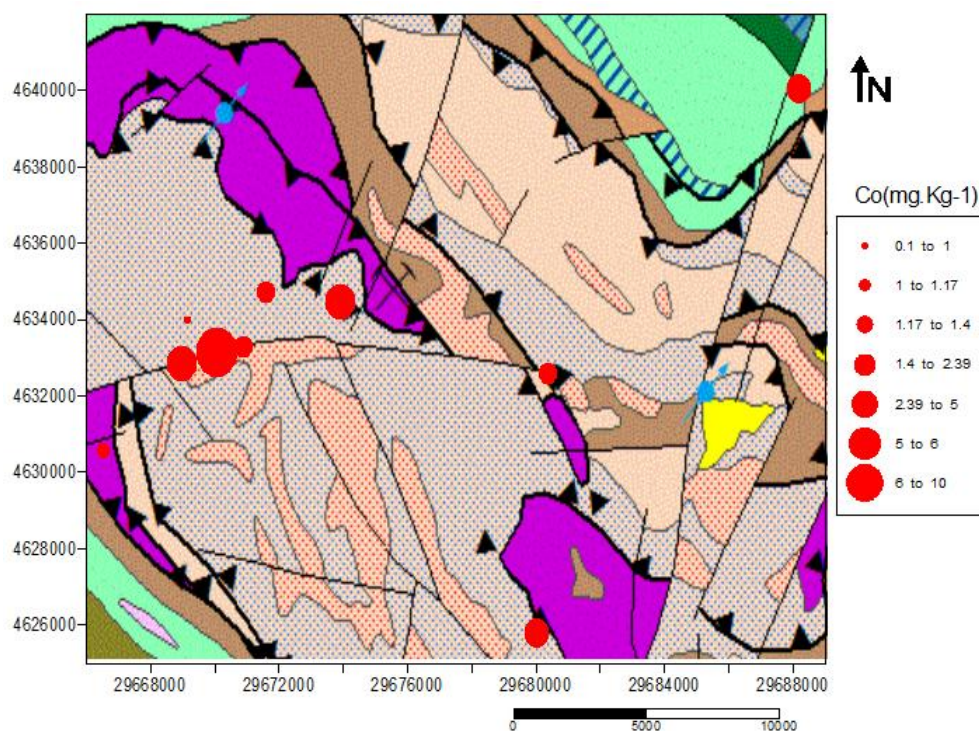


Figura 6.12 – Cartografia pontual das concentrações de Co nas amostras da espécie *Thymus mastichina* L. (tomilho) (valores sobrepostos sobre a geologia da área em estudo).

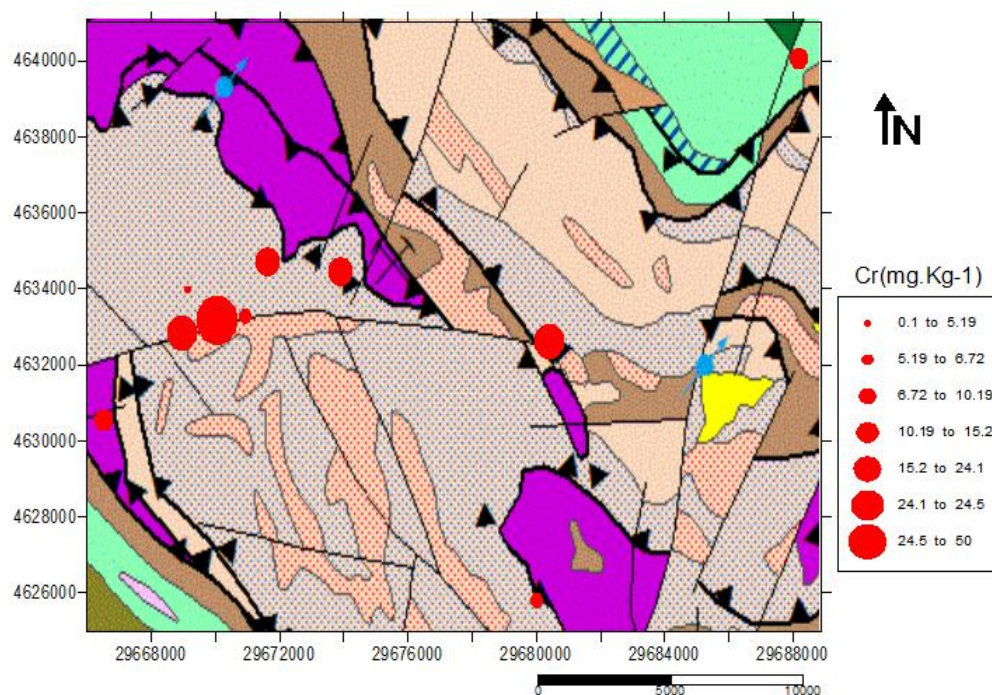


Figura 6.13 – Cartografia pontual das concentrações de Cr nas amostras da espécie *Thymus mastichina* L. (tomilho) (valores sobrepostos sobre a geologia da área em estudo).

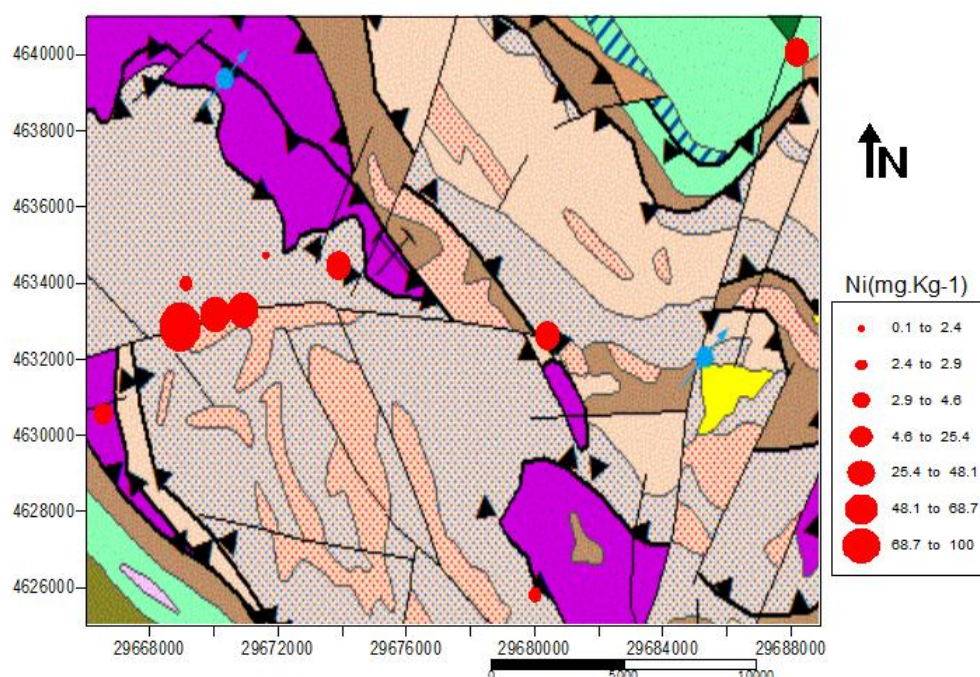


Figura 6.14 – Cartografia pontual das concentrações de Ni nas amostras da espécie *Thymus mastichina* L. (tomilho) (valores sobrepostos sobre a geologia da área em estudo).

Da análise das figuras podemos inferir que as amostras com maiores concentrações são NVP-9, NVP-11, NVP-12 (zona de metaperidotitos), NVP-4 (zona de granulitos máficos) e NVP-2) em anfibolitos no limite com a formação de metaperidotitos). A comparação das concentrações totais com os valores típicos nas plantas, com o valor tóxico e com o valor de referência (Quadro 6.10) para a planta *Thymus mastichina* L. (tomilho) permite verificar que algumas amostras apresentam valores em Cr e Ni acima do valor estabelecido como tóxico

e que as maiores concentrações são registadas nas amostras NVP-11 e 12. Da análise do quadro constata-se ainda que todas as amostras apresentam concentrações de Co acima do valor de referência. O valor médio é de $1,4 \text{ mg kg}^{-1}$ (variação entre $0,4$ e $6,9 \text{ mg kg}^{-1}$). Apenas a amostra NVP-8 apresenta uma concentração dentro dos valores considerados normais.

Quadro 6.10 – Concentrações de Co, Cr e Ni (Al, Fe, Mg) na espécie *Thymus mastichina* L. (tomilho) e respectivos valores da média, mediana, percentis e os valores de referência, crítico e de toxicidade para os elementos em estudo.

Amostra	Co	Cr	Ni	Al	Fe	Mg
NVP-2	1,2	15,7	11,1	0,07	0,10	0,28
NVP-4	2,6	13,7	4,7	0,20	0,40	0,17
NVP-6	1,2	10,2	2,1	0,08	0,14	0,13
NVP-8	0,4	3,9	2,4	0,04	0,06	0,13
NVP-9	1,2	5,3	30,2	0,02	0,05	0,31
NVP-11	6,9	25,0	43,6	0,05	0,33	0,37
NVP-12	4,9	24,0	89,4	0,08	0,27	0,41
NVP-14	1,2	10,2	3,6	0,13	0,16	0,20
NVP-15	1,6	6,1	2,8	0,12	0,12	0,14
NVP-17	1,9	8,4	4,6	0,05	0,08	0,14
Mínimo	0,4	3,9	2,1	0,02	0,05	0,13
P ₁₀	1,1	5,2	2,4	0,05	0,05	0,13
P ₂₅	1,2	6,7	3,0	0,08	0,08	0,14
Mediana	2,3	10,2	4,7	0,08	0,13	0,19
Média	1,4	12,3	19,5	0,12	0,17	0,23
P ₇₅	2,4	15,2	25,4	0,03	0,27	0,31
P ₉₀	5,1	24,1	48,2	0,17	0,36	0,39
P ₉₅	6,0	24,6	68,8	0,20	0,40	0,41
Máximo	6,9	25,0	89,4	0,20	0,40	0,41
V. de referência ⁽²⁾	0,2	1,5	1,5	-	-	-
V. normais em plantas ⁽¹⁾	0,02-1	0,1- 0,5	0,1-5	-	-	-
V. de toxicidade ⁽¹⁾	15-50	5-30	10-100	-	-	-

⁽¹⁾ Kabata-Pendias, 2001; ⁽²⁾ Market, 1994

As restantes amostras apresentam valores acima do valor normal mas sempre abaixo do valor de toxicidade. Em termos das concentrações de Cr todas as amostras apresentam valores superiores ao valor normal e também ao valor de referência. A média de concentrações obtidas é de $12,3 \text{ mg kg}^{-1}$ (variação entre $3,9$ a 25 mg kg^{-1}). Apenas uma amostra (NVP-8) exhibe um valor que se posiciona entre o valor normal e o valor de toxicidade. As restantes posicionam-se no intervalo definido para o valor de toxicidade, nunca ultrapassando o valor do limite superior.

Nas concentrações de Ni, verificamos que todas as amostras apresentam valores superiores ao valor para plantas de referência, com uma média de $19,5 \text{ mg kg}^{-1}$ e variando os seus teores de $2,1$ a $89,4 \text{ mg kg}^{-1}$. Seis das amostras têm a sua concentração entre os valores estabelecidos com normais ou suficientes nas plantas; as restantes quatro apresentam concentrações superiores ao valor mínimo estabelecido com tóxico ou excessivo, mas nunca ultrapassando o valor máximo considerado tóxico.

6.2.2. Distribuição de Co, Cr e Ni nas diferentes componentes da espécie *Thymus mastichina* L. (tomilho)

Os Quadros 6.11 a 6.14 apresentam a distribuição das concentrações dos elementos Co, Cr e Ni, nas diferentes componentes da espécie *Thymus mastichina* L. (tomilho).

Quadro 6.11 – Teores de Co, Cr, Ni (Al, Fe, Mg) nas flores (FL) da espécie *Thymus mastichina* L. (tomilho) e o respectivo peso seco (em g). Valores expressos em mg kg⁻¹ excepto para Al, Fe e Mg em %.

Amostra	Peso	Co	Cr	Ni	Al	Fe	Mg
NVP-2-FL	8,1	1,0	12,1	16,0	0,05	0,09	0,48
NVP-4-FL	1,6	1,4	3,3	4,0	0,13	0,21	0,34
NVP-6-FL	8,8	1,7	7,1	3,5	0,14	0,26	0,39
NVP-8-FL	3,3	0,3	2,6	4,6	0,02	0,03	0,26
NVP-11-FL	3	6,3	20,9	45,9	0,05	0,31	0,69
NVP-12-FL	3	2,5	14,1	67,0	0,06	0,17	0,76
NVP-14-FL	5,8	1,6	14,3	6,3	0,24	0,27	0,42
NVP-15-FL	2	2,7	5,3	4,2	0,23	0,25	0,32

Quadro 6.12 – Teores de Cr, Ni, Co (Al, Fe, Mg) nas folhas (FO) da espécie *Thymus mastichina* L. (tomilho) e o respectivo peso seco (em g). Valores expressos em mg kg⁻¹ excepto para Al, Fe e Mg em %.

Amostra	Peso	Co	Cr	Ni	Al	Fe	Mg
NVP-2-FO	17	1,8	29,2	22,3	0,16	0,23	0,54
NVP-4-FO	4,9	10,2	66,4	23,4	0,94	2,08	0,46
NVP-6-FO	12,6	2,7	16,9	5,4	0,18	0,36	0,36
NVP-8-FO	4,3	0,6	4,3	3,7	0,06	0,10	0,22
NVP-9-FO	4,4	1,4	7,5	58,9	0,03	0,07	1,02
NVP-11-FO	12,7	15,6	89,9	116,6	0,16	1,14	1,07
NVP-12-FO	13,7	5,1	34,7	109,1	0,13	0,43	0,88
NVP-14-FO	14,2	1,6	13,5	5,9	0,25	0,29	0,43
NVP-15-FO	31,8	4,2	12,3	7,1	0,33	0,36	0,24
NVP-17-FO	6,7	2,5	17,4	10,5	0,15	0,27	0,27

Quadro 6.13 – Teores de Cr, Ni, Co (Al, Fe, Mg) nos caules (C) da espécie *Thymus mastichina* L. (tomilho) e o respectivo peso seco (em g). Valores expressos em mg kg⁻¹ excepto para Al, Fe e Mg em %.

Amostra	Peso	Co	Cr	Ni	Al	Fe	Mg
NVP-2-C	60,9	1,1	12,9	7,9	0,05	0,07	0,20
NVP-4-C	18,4	0,4	4,4	1,1	0,03	0,05	0,10
NVP-6-C	171,1	0,7	2,5	0,8	0,04	0,07	0,09
NVP-8-C	24	0,3	3,7	1,8	0,03	0,04	0,09
NVP-9-C	19,1	0,3	2,1	13,3	0,01	0,01	0,17
NVP-11-C	64,8	5,8	15,2	33,0	0,04	0,21	0,25
NVP-12-C	90,2	5,2	24,5	85,5	0,08	0,27	0,34
NVP-14-C	60,1	1,1	9,3	2,9	0,10	0,13	0,14
NVP-15-C	72,7	0,4	3,4	1,0	0,04	0,04	0,09
NVP-17-C	31,5	1,0	7,8	3,5	0,03	0,05	0,11

Quadro 6.14 – Teores de Cr, Ni, Co (Al, Fe, Mg) nas raízes (R) da espécie *Thymus mastichina* L. (tomilho) e o respectivo peso seco (em g). Valores expressos em mg kg⁻¹ excepto para Al, Fe e Mg em %.

Amostra	Peso	Co	Cr	Ni	Al	Fe	Mg
NVP-2-R	10,6	1,1	13,0	8,0	0,06	0,08	0,22
NVP-4-R	14	2,9	8,6	3,0	0,18	0,29	0,15
NVP-6-R	78,1	2,1	26,4	4,4	0,15	0,27	0,16
NVP-8-R	1,5	1,1	9,0	4,3	0,13	0,16	0,08
NVP-9-R	6,9	3,5	12,9	58,6	0,05	0,14	0,26
NVP-11-R	10,7	3,5	8,4	20,3	0,01	0,09	0,17
NVP-12-R	28	4,0	18,4	94,7	0,06	0,18	0,37
NVP-14-R	12,1	0,9	8,5	2,9	0,10	0,12	0,11
NVP-15-R	39	1,6	6,3	2,4	0,10	0,09	0,14
NVP-17-R	10,7	3,9	4,7	4,3	0,05	0,06	0,15

Da análise dos quadros verifica-se que as concentrações mais elevadas foram registadas para o elemento Ni e Cr. As concentrações mais elevadas de Ni ocorrem nas folhas da amostra NVP-11, seguido pelos teores de Ni nas quatro componentes da amostra NVP-12 e dos teores obtidos nas folhas e raízes da amostra NVP-9. As concentrações de Cr são mais elevadas nas folhas (por exemplo as amostras NVP-11, seguido da NVP-4, NVP-12 e NVP-8). As concentrações mais elevadas de Co foram registadas nas amostras de folhas das NVP-11 e NVP-4, nas flores de NVP-11 e nos caules de NVP-11 e 12. Verifica-se também que Fe e Mg apresentam também concentrações mais elevadas nas folhas e caules (e Mg nas raízes) das amostras sob a influência dos solos em zonas de metaperidotitos.

O Quadro 6.15 apresenta os valores da média, mediana e percentis (P₂₅ e P₇₅) das concentrações (em mg kg⁻¹) de Ni, Co e Cr nas diferentes componentes. A análise conjunta dos resultados indica que as amostras da espécie *Thymus mastichina* L. (tomilho) apresentam as concentrações mais elevadas de Co, Cr e Ni ocorrem nas folhas, seguidas pelas raízes, flores e por fim os caules.

Quadro 6.15 – Média, mediana, desvio-padrão e percentis (P₂₅ e P₇₅) dos teores (em mg kg⁻¹) de Co, Cr e Ni nas diferentes componentes da espécie *Thymus mastichina* L. (tomilho).

	Co				Cr				Ni			
	F _L	F _O	C	R	F _L	F _O	C	R	F _L	F _O	C	R
Min	0,31	0,61	0,27	0,92	2,60	4,30	2,10	4,70	3,50	3,70	0,80	2,40
P ₂₅	1,22	1,58	0,40	1,14	4,30	12,30	3,40	8,40	4,10	5,90	1,10	3,00
Md	2,19	4,58	1,63	2,46	9,96	29,21	8,58	11,62	18,94	36,29	15,08	20,29
Mdn	1,64	2,62	0,84	2,46	9,60	17,15	6,10	8,80	5,45	16,40	3,20	4,35
P ₇₅	2,61	5,07	1,06	3,54	14,20	34,70	12,90	13,00	30,95	58,90	13,30	20,30
Max	6,26	15,61	5,83	3,95	20,90	89,90	24,50	26,40	67,00	116,60	85,50	94,70

FL - flor, FO - folha, C - caule e R - raiz, Md - valor da média, Mdn - valor da mediana

Nas figuras 6.15, 6.16 e 6.17 podemos encontrar a projeção das concentrações de Co, Cr e Ni das diferentes amostras individualizadas pelas respectivas componentes.

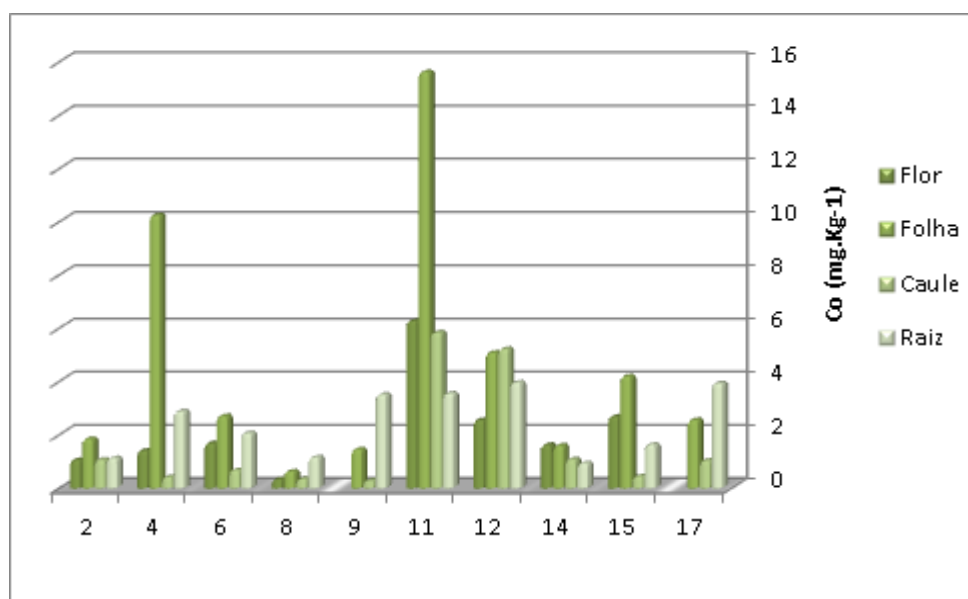


Figura 6.15 – Distribuição das concentrações de Co nas diferentes componentes (flor, folha, caule e raiz) das amostras da espécie *Thymus mastichina* L. (tomilho) em estudo.

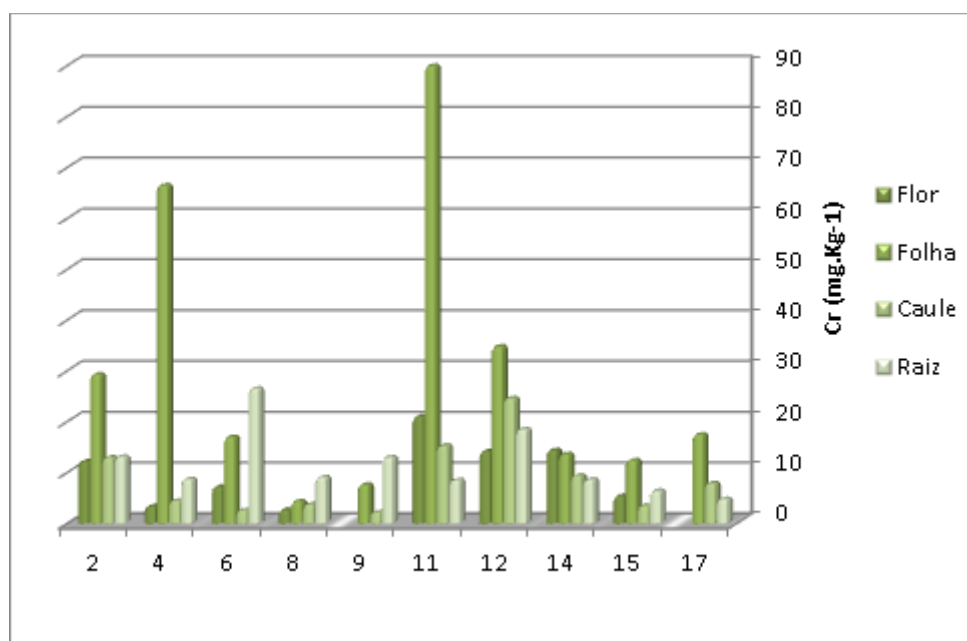


Figura 6.16 – Distribuição das concentrações de Co, Cr nas diferentes componentes (flor, folha, caule e raiz) das amostras da espécie *Thymus mastichina* L. (tomilho) em estudo.

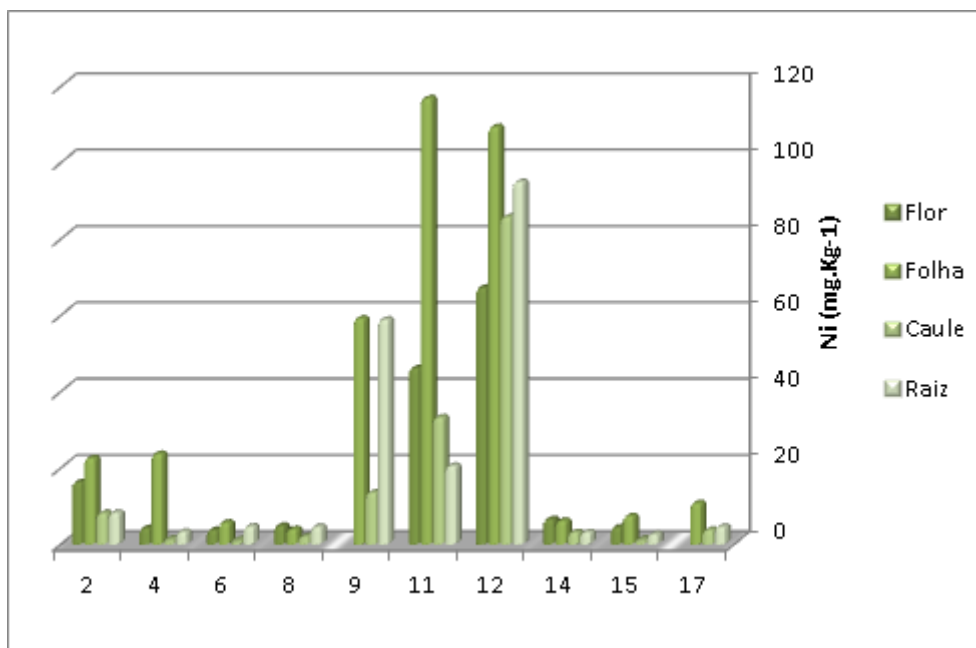


Figura 6.17 – Distribuição das concentrações de Ni nas diferentes componentes (flor, folha, caule e raiz) das amostras da espécie *Thymus mastichina* L. (tomilho) em estudo.

6.3. *Cistus ladanifer* L. (esteva)

O Quadro 6.15 apresenta os valores da média, mediana, e percentis (P_{10} , P_{25} , P_{75} , P_{90} e P_{95}) tendo em consideração o conjunto total das amostras da espécie *Cistus ladanifer* L. (esteva).

Quadro 6.16 – Estatística univariada relativa às concentrações totais registadas (mínimo, media, mediana, máximo e percentis (P_{10} , P_{25} , P_{75} , P_{90} e P_{95}) na espécie *Cistus ladanifer* L. (esteva).

		Mínimo	P_{10}	P_{25}	Média	Mediana	P_{75}	P_{90}	P_{95}	Máximo
Al	%	0,02	0,02	0,03	0,05	0,05	0,06	0,08	0,09	0,11
Ca	%	0,63	0,71	0,78	0,97	0,95	1,10	1,28	1,38	1,51
Fe	%	0,03	0,05	0,07	0,11	0,08	0,13	0,17	0,26	0,37
K	%	0,20	0,29	0,36	0,49	0,46	0,63	0,69	0,77	0,86
Mg	%	0,11	0,12	0,14	0,23	0,17	0,32	0,41	0,43	0,45
P	%	0,05	0,05	0,08	0,12	0,12	0,14	0,19	0,16	0,21
S	%	0,05	0,06	0,06	0,08	0,09	0,10	0,11	0,11	0,11
As	mg kg ⁻¹	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,3
Ba	mg kg ⁻¹	4,6	5,1	9,5	15,5	13,9	22,1	23,9	26,5	29,7
Co	mg kg ⁻¹	0,8	0,9	1,2	1,9	1,5	1,9	4,3	4,8	5,5
Cr	mg kg ⁻¹	4,0	4,7	5,9	10,8	7,5	10,2	23,1	28,7	35,5
Cu	mg kg ⁻¹	4,1	6,2	6,7	9,6	7,9	12,4	15,1	16,7	18,6
La	mg kg ⁻¹	0,2	0,2	0,2	1,1	0,2	0,6	2,0	4,8	8,1
Mn	mg kg ⁻¹	48,4	67,3	112,7	184,1	185,9	253,9	275,5	308,1	347,9
Ni	mg kg ⁻¹	1,7	2,7	3,3	17,3	4,7	35,2	44,6	49,3	55,0
Pb	mg kg ⁻¹	0,1	0,2	0,2	0,5	0,4	0,6	0,9	1,2	1,6
Sb	mg kg ⁻¹	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1
Sc	mg kg ⁻¹	0,2	0,3	0,3	0,4	0,4	0,5	0,5	0,5	0,6
Sr	mg kg ⁻¹	4,3	5,6	9,6	25,6	20,1	34,5	61,9	62,4	63,0
Th	mg kg ⁻¹	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1
V	mg kg ⁻¹	1,0	1,6	2,0	3,0	3,0	3,9	4,3	5,3	6,0
Zn	mg kg ⁻¹	22,5	32,8	34,6	61,6	67,4	83,3	99,8	103,0	106,9

Px – percentil

Para facilitar a visualização apresenta-se na figura 6.18 a representação das concentrações de alguns elementos maiores (Al, Ca, Fe, K, Mg, P e S) e vestigiais (As, Ba, Co, Cr, Cu, La, Mn, Ni, Pb, Sb, Sc, Sr, Th, V, Zn) dos diagramas de extremos e quartis (boxplots).

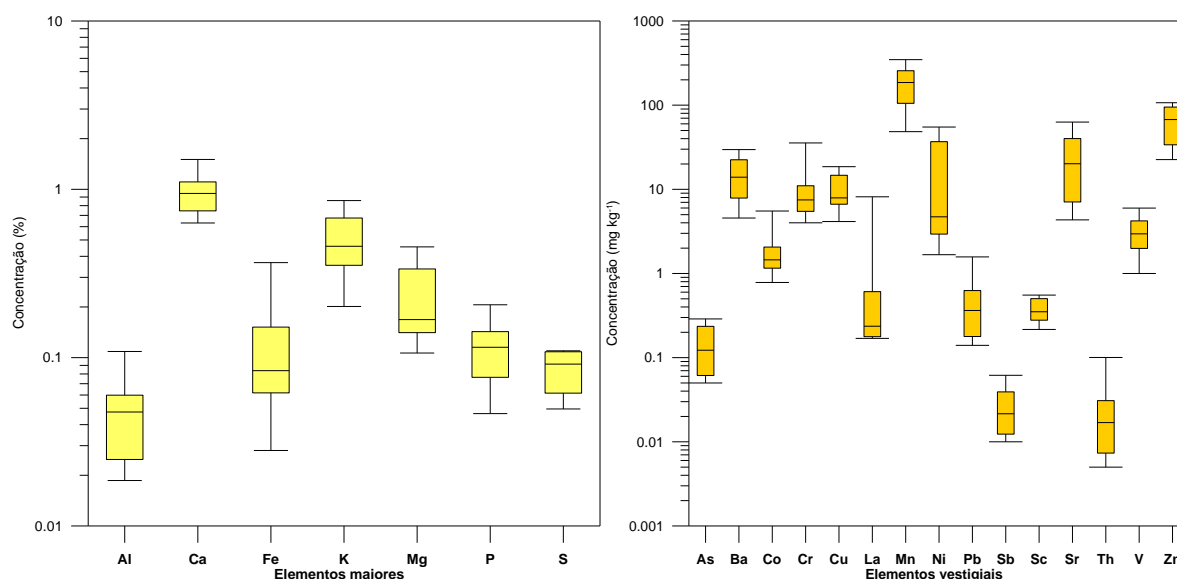


Figura 6.18 – Representação em diagramas de extremos e quartis das concentrações dos elementos maiores e vestigiais em amostras de *Cistus ladanifer* L. (esteva).

Da análise conjunta do Quadro 6.15 e da figura 6.11 podemos constatar que de entre os elementos maiores os que se destacam por apresentar os valores mais elevados são: Ca com 0.97% (0.63 - 1.51%), Mg com 0.23% (0.11 - 0.45%) e o Fe com 0.11% (0.03 - 0.37%).

Relativamente aos elementos vestigiais presentes evidenciam-se os elementos Mn com média de 184.1 mg kg⁻¹ (48 - 348 mg kg⁻¹), Zn 61,6 mg kg⁻¹ (23 - 107 mg kg⁻¹) seguido dos elementos Sr 25,6 mg kg⁻¹ (4 - 62 mg kg⁻¹), Ni 17.3 mg kg⁻¹ (2 - 55 mg kg⁻¹), Ba 15.5 mg kg⁻¹ (5 - 30 mg kg⁻¹), Cr 10.8 mg kg⁻¹ (4 - 36 mg kg⁻¹) e Cu 9.6 mg kg⁻¹ (4 - 19 mg kg⁻¹).

6.3.1. Concentrações totais de Co, Cr e Ni na espécie *Cistus Ladanifer* L. (esteva)

A comparação das concentrações totais registadas na planta *Cistus Ladanifer* L. (esteva) com os valores normais para as plantas, o valor de referência e o valor de toxicidade (Quadro 6.16) mostra que algumas amostras (NVP-10 e NVP-11) apresentam valores em Cr e Ni acima do valor considerado como tóxico.

Quadro 6.17 – Concentrações de Co, Cr, Ni (Al, Fe, Mg) na espécie *Cistus ladanifer* L. (esteva) e respectivos valores da média, mediana, percentis e os valores de referência, crítico e de toxicidade para os elementos em estudo.

Amostra	Co	Cr	Ni	Al	Fe	Mg
NVP-1	1,5	5,5	1,7	0,04	0,05	0,11
NVP-2	1,4	11,0	13,7	0,06	0,09	0,24
NVP-4	1,6	7,4	4,1	0,05	0,10	0,15
NVP-5	1,2	4,0	2,7	0,05	0,07	0,14
NVP-6	1,6	7,5	2,9	0,11	0,17	0,16
NVP-9	2,1	9,3	33,6	0,02	0,08	0,30
NVP-10	4,3	23,1	55,0	0,03	0,15	0,45
NVP-11	5,5	35,5	44,6	0,05	0,37	0,41
NVP-12	1,2	7,4	36,8	0,02	0,06	0,34
NVP-16	0,8	6,2	5,3	0,06	0,07	0,14
NVP-17	1,2	7,7	3,8	0,08	0,11	0,17
Mínimo	0,8	4,0	1,7	0,02	0,03	0,11
P ₁₀	0,9	4,7	2,7	0,02	0,05	0,12
P ₂₅	1,2	5,9	3,3	0,03	0,07	0,14
Mediana	1,5	7,5	4,7	0,05	0,08	0,17
Média	1,9	10,8	17,3	0,05	0,11	0,23
P ₇₅	1,9	10,2	35,2	0,06	0,13	0,32
P ₉₀	4,3	23,1	44,6	0,08	0,17	0,41
P ₉₅	4,8	28,7	49,3	0,09	0,26	0,43
Máximo	5,5	35,5	55,0	0,11	0,37	0,45
V. referência ⁽²⁾	0,2	1,5	1,5	-	-	-
V. normais em plantas ⁽¹⁾	0,02-1	0,1- 0,5	0,1-5	-	-	-
V. de toxicidade ⁽¹⁾	15-50	5-30	10-100	-	-	-

⁽¹⁾Kabata-Pendias, 2001; ⁽²⁾Markert, 1994

Relativamente às concentrações de Co, todas as amostras apresentam concentrações superiores ao valor de referência para as plantas. A média das concentrações obtidas é de 1,9 mg kg⁻¹ com valores a variarem entre 0,8 e 5,5 mg kg⁻¹. Apenas uma amostra (NVP-17) apresenta uma concentração dentro dos valores considerados normais. As restantes amostras apresentam sempre valores superiores ao valor normal mas sempre abaixo no valor considerado como tóxico para as plantas.

Em termos das concentrações de Cr todas as amostras exibem valores superiores ao valor considerado normal para plantas. A média de concentrações obtidas é de 10,8 mg kg⁻¹ com valores a variarem entre 4,0 a 35,5 mg kg⁻¹. Apenas duas amostras (NVP-5 e NVP-17) apresentam valores entre o valor normal e o valor considerado como tóxico. As restantes amostras apresentam concentrações que se inserem dentro do intervalo definido para manifestações de toxicidade havendo apenas uma ultrapassa o valor máximo (NVP-11 com 35,5 mg kg⁻¹).

Nas concentrações de Ni, verificamos que todas as amostras mostram valores superiores ao valor de referência (valor de média de 17,3 mg kg⁻¹ variando os seus valores de 1,7 a 55,0 mg kg⁻¹). Seis das amostras têm valores de concentração no intervalo de concentrações definido como normais e as restantes cinco apresentam concentrações superiores ao valor mínimo considerado com tóxico mas nunca ultrapassando o valor máximo desse intervalo.

Na figura 6.19 apresenta-se a distribuição das concentrações dos três elementos em estudo nas diferentes amostras. A figura mostra claramente que as concentrações mais elevadas

dos três elementos foram registadas nas amostras NVP-9, NVP-10, NVP-11, NVP-12 e NVP-2.

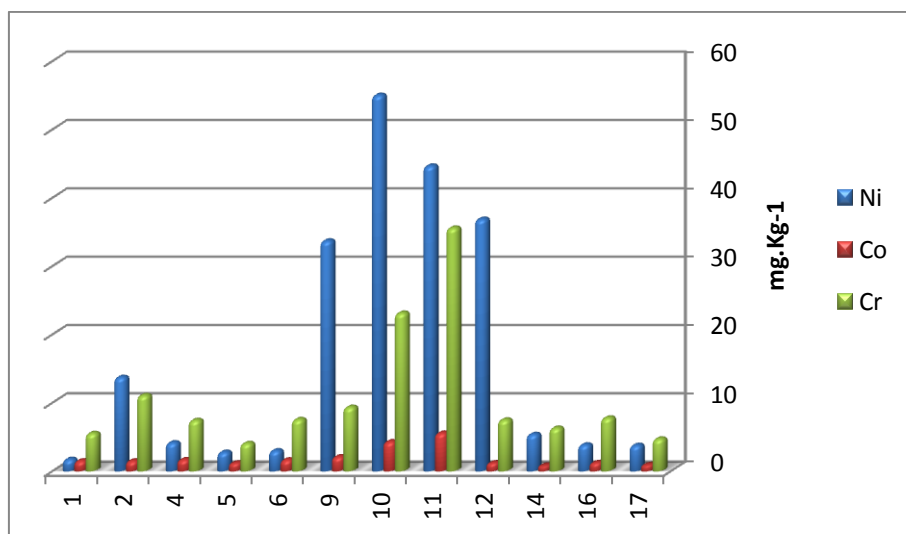


Figura 6.19 – Concentrações de Co, Cr e Ni presentes nas amostras na espécie *Cistus Ladanifer L.* (esteva).

Nas figuras 6.20, 6.21 e 6.22 apresenta-se a distribuição dos teores de Co, Cr e Ni sobreposta à geologia. Da análise das figuras verificamos que as amostras NVP-9, NVP-10 e NVP-11 apresentam os maiores valores. Também as amostras NVP-12 e NVP-2 apresentam valores elevados de Ni e Cr, respetivamente. A análise da figura 6.13 mostra que os maiores teores obtidos de Ni, Co e Cr ocorrem sobre metaperidotitos.

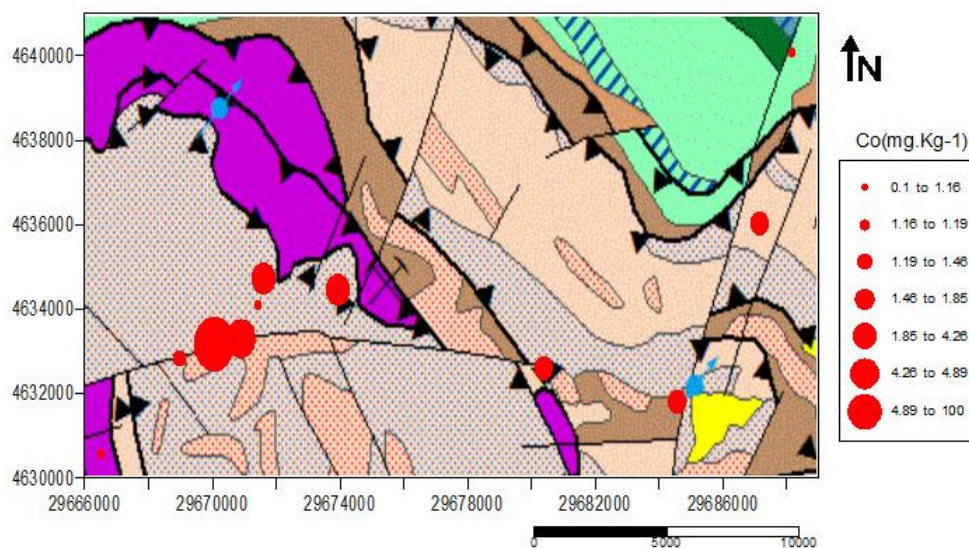


Figura 6.20 – Cartografia pontual das concentrações de Co, Cr e Ni nas amostras da espécie *Cistus ladanifer L.* (esteva) (valores sobrepostos sobre a geologia da área em estudo).

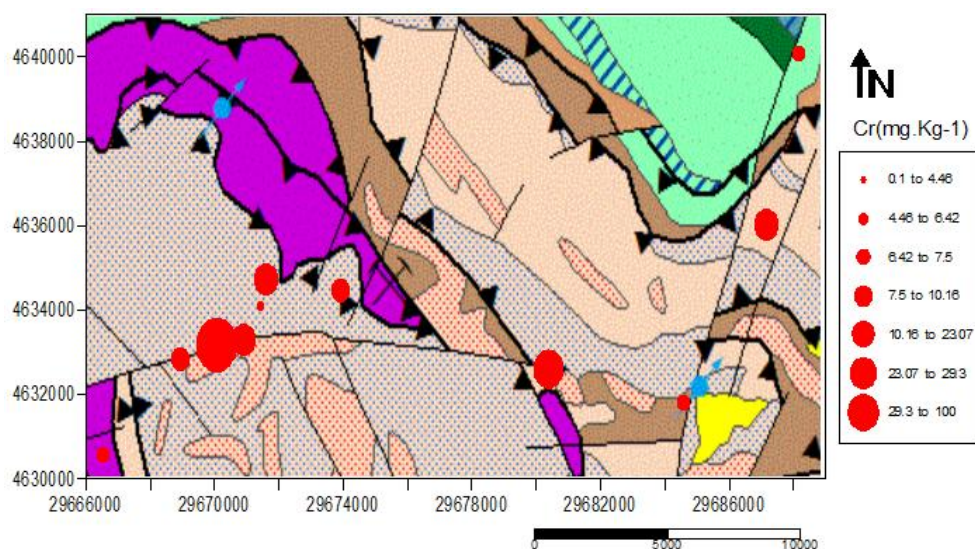


Figura 6.21 – Cartografia pontual das concentrações de Cr nas amostras da espécie *Cistus ladanifer* L. (esteva) (valores sobrepostos sobre a geologia da área em estudo).

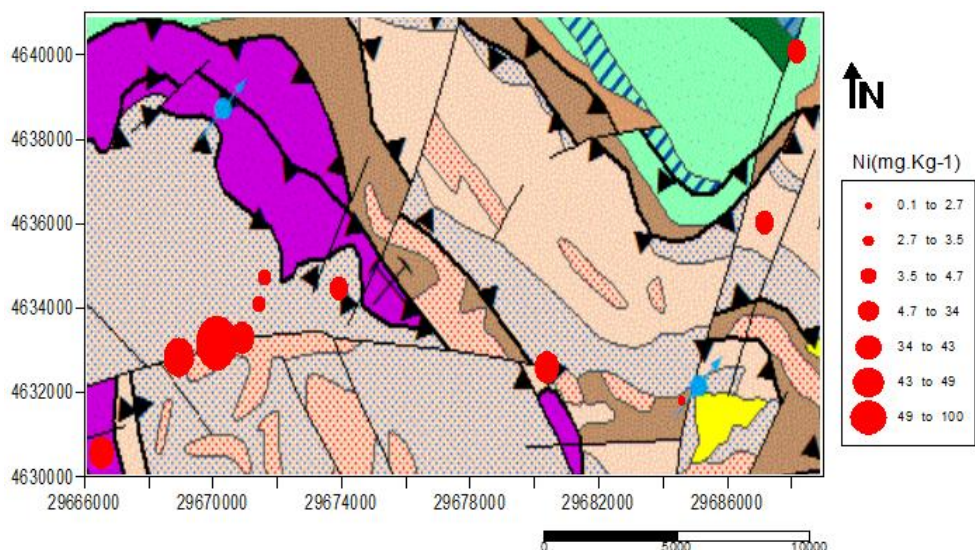


Figura 6.22 – Cartografia pontual das concentrações de Ni nas amostras da espécie *Cistus ladanifer* L. (esteva) (valores sobrepostos sobre a geologia da área em estudo).

6.3.2. Distribuição de Co, Cr e Ni nas diferentes componentes da espécie *Cistus ladanifer* L. (esteva)

Os Quadros 6.18 a 6.21 apresentam a distribuição das concentrações dos elementos Co, Cr e Ni, nas diferentes componentes da espécie *Cistus ladanifer* L. (esteva).

Quadro 6.18 – Teores de Co, Cr, Ni, (Al, Fe, Mg) nas flores (FL) da espécie *Cistus ladanifer* L. (esteva) e o respectivo peso seco (em g). Valores expressos em mg kg⁻¹ excepto para Al, Fe e Mg em %.

Amostra	Peso	Co	Cr	Ni	Al	Fe	Mg
NVP-1-FL	2,2	0,7	1,4	0,2	0,01	0,01	0,13
NVP-2-FL	2,3	0,4	2,1	7,6	0,01	0,01	0,16
NVP-5-FL	15,7	0,4	0,9	0,2	0,01	0,01	0,07
NVP-9-FL	17,5	0,7	4,1	19,1	0,01	0,02	0,23
NVP-10-FL	14,1	1,3	13,0	18,1	0,02	0,05	0,25
NVP-11-FL	2,9	2,0	7,3	12,0	0,01	0,05	0,22
NVP-12-FL	3,3	0,7	5,3	24,5	0,01	0,04	0,25
NVP-17-FL	3,7	0,6	1,8	2,6	0,01	0,01	0,14

Quadro 6.19 – Teores de Co, Cr, Ni, (Al, Fe, Mg,) nas folhas (FO) da espécie *Cistus ladanifer* L. (esteva) e o respectivo peso seco (em g). Valores expressos em mg kg⁻¹ excepto para Al, Fe e Mg em %.

Amostra	Peso	Co	Cr	Ni	Al	Fe	Mg
NVP-1-F _o	41,5	2,4	4,3	1,9	0,04	0,06	0,13
NVP-2-F _o	51,0	2,1	11,7	17,9	0,07	0,11	0,31
NVP-4-F _o	44,5	2,9	9,4	4,2	0,10	0,17	0,19
NVP-5-F _o	67,3	3,2	5,6	4,0	0,07	0,11	0,23
NVP-6-F _o	69,9	2,3	8,7	3,6	0,16	0,27	0,28
NVP-9-F _o	90,8	2,5	8,8	35,9	0,03	0,08	0,52
NVP-10-F _o	97,2	5,5	29,4	48,4	0,06	0,23	0,93
NVP-11-F _o	31,7	7,9	42,2	59,2	0,07	0,53	0,59
NVP-12-F _o	71,1	1,8	4,4	48,0	0,02	0,06	0,53
NVP-14-F _o	59,0	1,7	4,3	6,1	0,09	0,12	0,19
NVP-16-F _o	33,9	1,9	6,8	5,7	0,11	0,16	0,31
NVP-17-F _o	39,4	1,9	2,3	3,9	0,02	0,03	0,21

Quadro 6.20 – Teores de Co, Cr, Ni, (Al, Fe, Mg) nos caules (C) da espécie *Cistus ladanifer* L. (esteva) e o respectivo peso seco (em g). Valores expressos em mg kg⁻¹ excepto para Al, Fe e Mg em %.

Amostra	Peso	Co	Cr	Ni	Al	Fe	Mg
NVP-1-C	33,9	0,5	7,0	1,6	0,02	0,03	0,09
NVP-2-C	34,7	0,5	9,9	9,6	0,04	0,05	0,18
NVP-4-C	51,9	0,5	5,2	2,2	0,01	0,02	0,14
NVP-5-C	142,2	0,3	3,8	2,6	0,03	0,05	0,12
NVP-6-C	181,0	1,3	8,3	3,2	0,08	0,12	0,13
NVP-9-C	141,3	0,5	4,5	22,0	0,01	0,02	0,21
NVP-10-C	144,8	0,8	8,6	17,5	0,01	0,05	0,20
NVP-11-C	28,3	4,0	42,5	40,3	0,04	0,31	0,37
NVP-12-C	84,3	0,5	7,3	29,8	0,01	0,04	0,25
NVP-14-C	82,2	0,5	10,8	7,4	0,06	0,07	0,18
NVP-16-C	62,3	0,6	5,0	2,7	0,03	0,04	0,12
NVP-17-C	132,5	0,6	5,5	3,9	0,02	0,03	0,10

Quadro 6.21 – Teores de Co, Cr, Ni, (Al, Fe, Mg) nas raízes (R) da espécie *Cistus ladanifer* L. (esteva) e o respectivo peso seco (em g). Valores expressos em mg kg⁻¹ excepto para Al, Fe e Mg em %.

Amostra	Peso	Co	Cr	Ni	Al	Fe	Mg
NVP-1-R	10,6	0,9	6,0	1,3	0,10	0,09	0,07
NVP-2-R	8,6	1,4	13,9	6,7	0,08	0,12	0,12
NVP-4-R	11,7	1,9	9,3	12,1	0,08	0,13	0,11
NVP-5-R	32,9	1,0	3,1	1,8	0,09	0,13	0,09
NVP-6-R	75,9	1,6	4,5	1,7	0,13	0,19	0,13
NVP-9-R	76,1	4,7	20,0	55,9	0,06	0,21	0,22
NVP-10-R	144,5	7,2	34,3	100,5	0,03	0,21	0,41
NVP-11-R	17,1	4,2	16,4	30,2	0,03	0,22	0,17
NVP-12-R	30,8	1,8	15,1	31,5	0,04	0,12	0,14
NVP-14-R	59,9	0,3	1,9	1,7	0,03	0,03	0,06
NVP-16-R	37,0	1,7	13,2	3,9	0,15	0,20	0,14
NVP-17-R	13,6	0,8	4,1	1,8	0,04	0,04	0,06

Tendo em consideração as concentrações nas diferentes componentes das plantas de *Cistus ladanifer* L. (esteva), podemos afirmar que os teores mais elevados de Ni e Cr foram registados nas raízes, seguidos das folhas, caules e flores. Relativamente às concentrações de Co, os teores mais elevados ocorrem nas folhas, depois nas raízes, caules e flores. Relativamente ao Mg, constata-se que as maiores concentrações foram registadas nas amostras NVP-9, NVP-10, NVP-11e NVP-12 em todas as componentes, enquanto as maiores concentrações de Fe ocorreram nas mesmas amostras mas essencialmente para as folhas e raízes.

O Quadro 6.22 apresenta os valores da média, mediana e percentis (P_{25} e P_{75}) das concentrações (em mg kg^{-1}) de Co, Cr e Ni nas diferentes componentes

Quadro 6.22 – Média, mediana, máximo, mínimo e percentis (P_{25} e P_{75}) dos teores (em mg kg^{-1}) de Co, Cr e Ni nas diferentes componentes da espécie *Cistus ladanifer* L. (esteva).

	Co				Cr				Ni			
	FL	FO	C	R	FL	FO	C	R	FL	FO	C	R
Min	0,43	1,66	0,33	0,25	0,90	2,3	3,80	1,90	0,20	1,9	1,6	1,30
P_{25}	0,50	1,89	0,52	0,95	1,60	4,3	5,10	4,30	1,40	3,95	2,65	1,75
Md	0,86	3,00	0,89	2,29	4,49	11,49	9,87	11,82	10,54	19,9	11,9	20,76
Mdn	0,71	2,37	0,54	1,65	3,10	7,75	7,15	11,25	9,80	5,9	5,65	5,30
P_{75}	1,02	3,00	0,71	3,08	6,30	10,55	9,25	15,75	18,60	41,95	19,75	30,85
Max	2,01	7,94	3,96	7,20	13,00	42,2	42,50	34,30	24,50	59,2	40,3	100,50

FL - flor, FO - folha, C - caule e R – raiz, Md – valor da média, Mdn – valor da mediana

Nas figuras 6.23 e 6.25, apresenta-se as concentrações de Co, Cr e Ni nas diferentes amostras distribuídas pelas diferentes componentes.

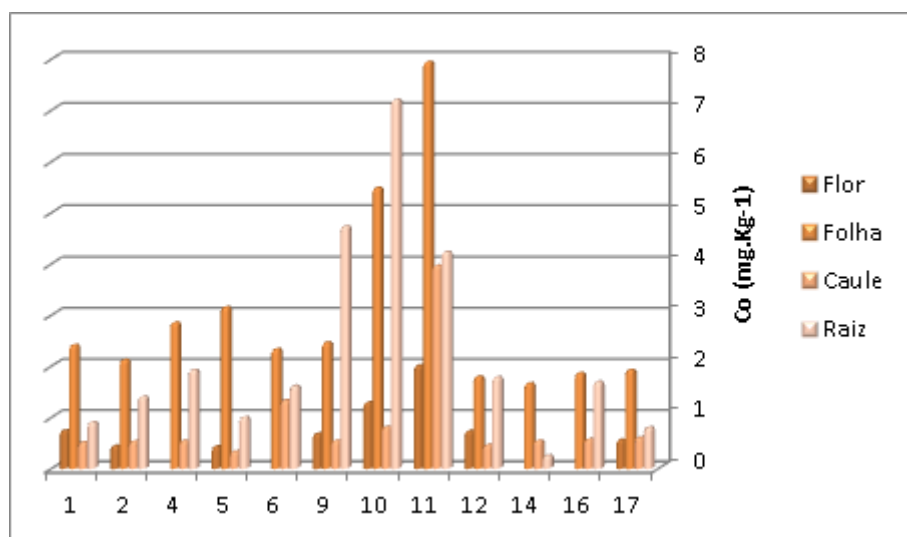


Figura 6.23 – Distribuição das concentrações de Co nas diferentes componentes (flor, folha, caule e raiz) das amostras da espécie *Cistus ladanifer* L. (esteva).

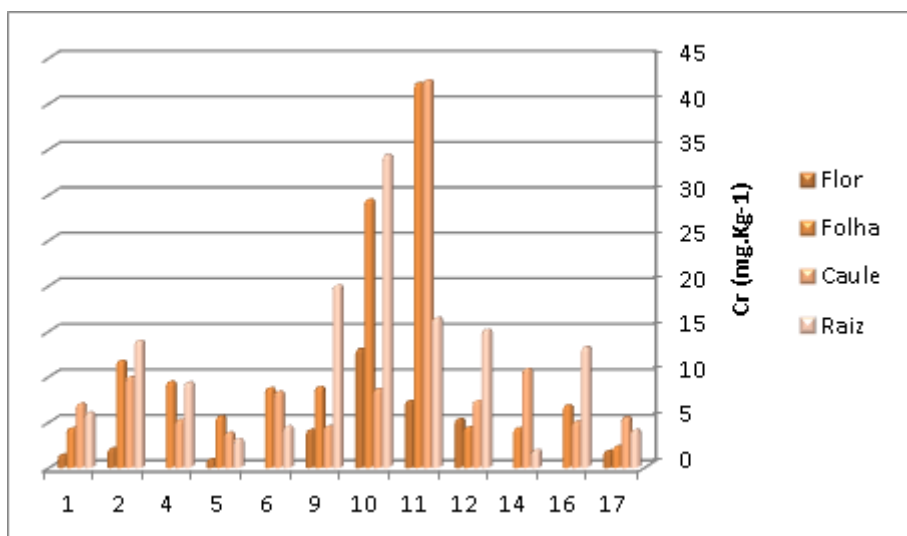


Figura 6.24 – Distribuição das concentrações de Cr nas diferentes componentes (flor, folha, caule e raiz) das amostras da espécie *Cistus ladanifer* L. (esteva).

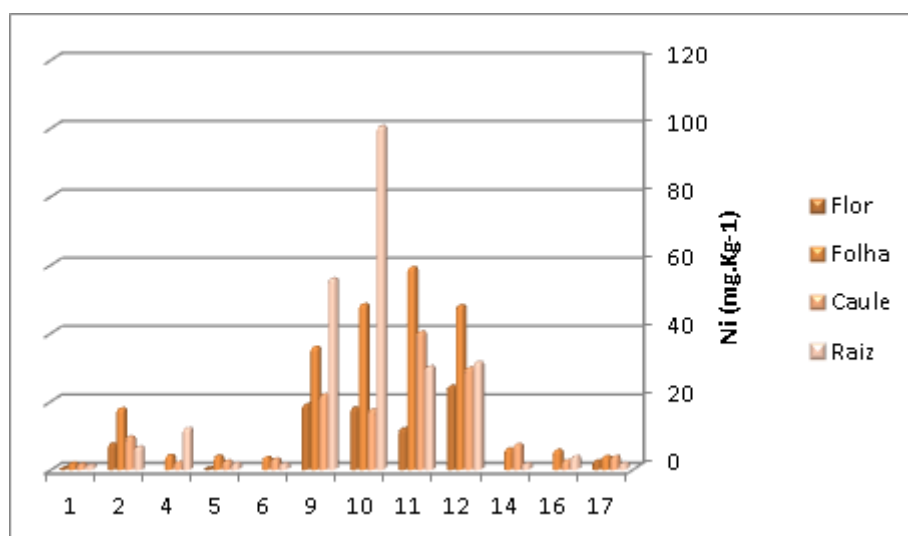


Figura 6.25 – Distribuição das concentrações de Ni nas diferentes componentes (flor, folha, caule e raiz) das amostras da espécie *Cistus ladanifer* L. (esteva).

Da análise da figura 6.23, observa-se que os teores mais elevados de Co ocorrem nas folhas (a título de exemplo refira-se a amostra NVP-11) e pontualmente nas raízes (exemplo: NVP-9 e NVP-10). Em termos globais, constata-se que as concentrações mais baixas foram registadas nas flores e nos caules. Relativamente aos teores de Cr, (representados na Figura 6.24), sobressaem as amostras NVP-11 NVP-10 (com elevados teores nas folhas e caules e com elevados teores das folhas e raízes, respetivamente). Relativamente a este elemento, constata-se que para esta planta as concentrações mais elevadas ocorrem nos caules e folhas. Para o elemento Ni, constata-se que os valores obtidos são extremamente baixos com exceção das amostras NVP-11, NVP-10, NVP-12 e NVP-9. Nestas últimas amostras verifica-se que a tendência é semelhante aos elementos Co e Cr com as concentrações mais elevadas a ocorrerem nas folhas (NVP-11, NVP-10, NVP-12 e NVP-9) e nas raízes (NVP-10, seguido da amostra NVP-9, NVP-12 e NVP-11). À semelhança dos elementos Co e Cr as concentrações mais baixas foram registadas nas flores.

6.4. Síntese interpretativa

Tendo em consideração os resultados do quadro resumo (Quadro 6.23) verifica-se que as concentrações médias mais elevadas obtidas nas plantas foram registadas para o elemento Ni seguido do elemento Cr e do Co.

Quadro 6.23 – Quadro resumo

			Mediana	Média	Mínimo	Máximo	VR ²	VN ¹	VT ¹
Co	mg kg ⁻¹	<i>Lavandula stoechas</i> L.	1,57	3,18	0,45	15.65	0,2	0,02-1	15-50
		<i>Thymus mastichina</i> L.	1,40	2,29	0,40	6.94			
		<i>Cistus ladanifer</i> L.	1,45	1,93	0,78	5.52			
Cr	mg kg ⁻¹	<i>Lavandula stoechas</i> L.	10,81	22,39	4,88	127.60	1,5	0,1- 0,5	5-30
		<i>Thymus mastichina</i> L.	10,19	12,26	3,91	24.99			
		<i>Cistus ladanifer</i> L.	7,47	10,78	4,00	35.53			
Ni	mg kg ⁻¹	<i>Lavandula stoechas</i> L.	4,11	23,99	2,21	122.92	1,5	0,1-5	10-100
		<i>Thymus mastichina</i> L.	4,67	19,45	2,14	89.39			
		<i>Cistus ladanifer</i> L.	4,71	17,33	1,67	54.96			

VR – valor de referência; VN – valor normal; VT – valor tóxico; ¹Kabata-Pendias, 2001; ²Markert, 1994

As concentrações mais elevadas de Co, Cr e Ni foram registadas preferencialmente nas amostras de *Lavandula stoechas* L. (alfazema), sendo os valores mais baixos registados na espécie *Cistus ladanifer* L. (esteva). Em todas as amostras verificamos, conforme ilustra a figura 6.26, que as concentrações mais elevadas ocorrem nos pontos de amostragem NVP-9, NVP-10, NVP-11 e NVP-12 que se localizam preferencialmente na zona de metaperidotitos.

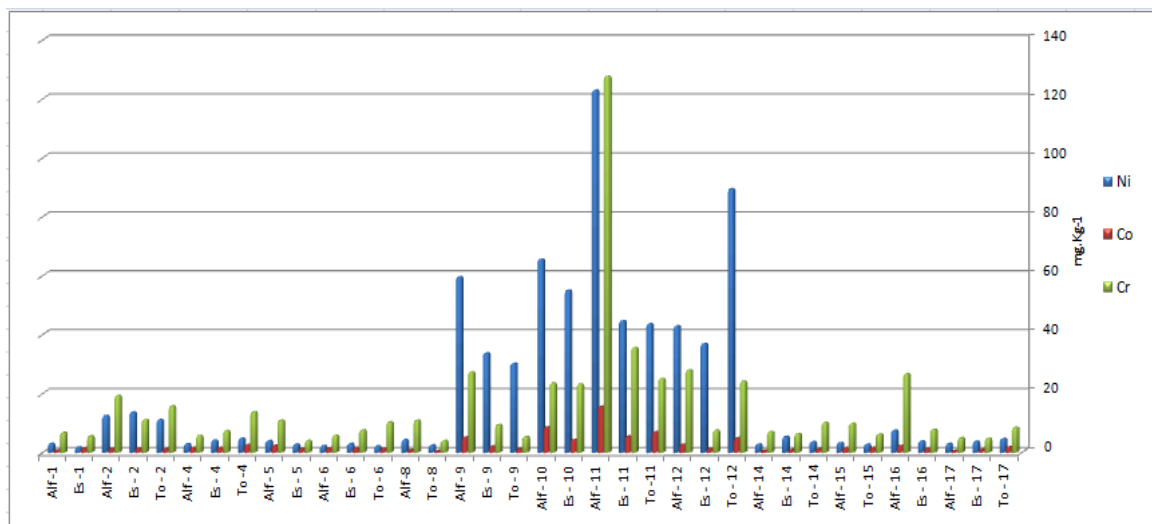


Figura 6.26 – Comparação das concentrações de Co, Cr e Ni nas três espécies totais estudadas [Alf- *Lavandula stoechas* L. (alfazema), To - *Thymus mastichina* L., Es - *Cistus ladanifer* L. (esteva)].

Globalmente, tendo em consideração as concentrações totais nas plantas, pode-se afirmar que os metais em estudo estão distribuídos diferenciadamente entre as amostras. Na *Lavandula stoechas* L. (alfazema), o cobalto (Co) apresenta 71,4% das amostras com concentrações superiores ao valor estipulado como normal, enquanto no *Thymus mastichina* L. (tomilho) e *Cistus ladanifer* L. (esteva), cerca de 90% das amostras possuem concentrações superiores ao valor normal (quadro 6.23). Nestas duas espécies não se observa nenhuma amostra com concentração entre ou superior ao valor tóxico ou excessivo, mas na *Lavandula stoechas* L. há uma amostra entre estes valores. Relativamente às concentrações de Cr verifica-se que a totalidade das amostras de *Lavandula stoechas* L. apresenta concentrações acima do valor normal, das quais 92,9% encontram-se entre o intervalo de valores tóxicos ou excessivo e uma amostra com concentração superior ao valor tóxico ou excessivo. Nas amostras de *Thymus mastichina* L. verifica-se a mesma situação, enquanto nas amostras de *Cistus ladanifer* L. (81,8%) as concentrações posicionam-se no intervalo referido como tóxico ou excessivo não se registando nenhuma amostra com teor superior a este valor. Em relação ao níquel (Ni), 42,8% das amostras de *Lavandula stoechas* L. apresentam concentrações superiores ao valor normal, com 35,7% das amostras com concentrações entre os valores tóxico ou excessivo e somente uma amostra com concentração superior a este valor. Nas amostras de *Thymus mastichina* L., verifica-se que 40% das amostras apresentam concentrações entre os valores tóxicos ou excessivos enquanto 45,4% das amostras de *Cistus ladanifer* L. mostram concentrações entre os valores tóxicos ou excessivos.

Resumindo, para as três espécies verifica-se que em quase a totalidade das amostras as concentrações de Cr excedem o intervalo definido para toxicidade, enquanto para o elemento Ni os valores apenas são excedidos para as amostras de plantas que ocorrem em zonas de metaperidotitos. De acordo com a literatura, em solos normais a concentração total de Cr nas plantas não excede $1,5 \text{ mg kg}^{-1}$. No entanto alguns autores, por exemplo Peterson (1975) (in Kabata Pendias, 2001), referem que algumas plantas apresentam boa adaptação a solos associados a rochas ultrabásicas (mais especificamente a serpentinitos) apresentando concentrações mais elevadas em Cr, facto este que foi identificado em todas as espécies estudadas. No caso do elemento Ni e de acordo com a bibliografia as concentrações normais nas plantas variam de $0,05$ a $5,0 \text{ mg kg}^{-1}$ (em peso seco).

Relativamente às concentrações de Co, Cr e Ni nas diferentes componentes (Figuras 6.27 a 6.30), os dados disponíveis permitem afirmar que as concentrações mais elevadas foram registadas nas raízes e nas folhas.

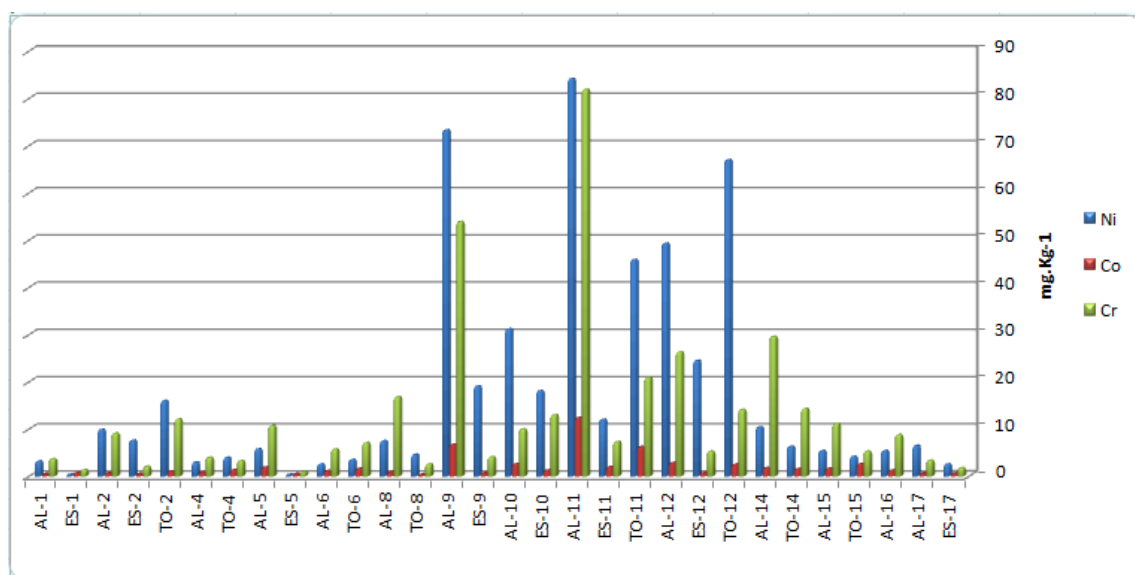


Figura 6.27 – Comparação das concentrações de Co, Cr e Ni nas flores das três espécies estudadas [AL- *Lavandula stoechas* L. (alfazema), TO - *Thymus mastichina* L., ES - *Cistus ladanifer* L. (esteva)].

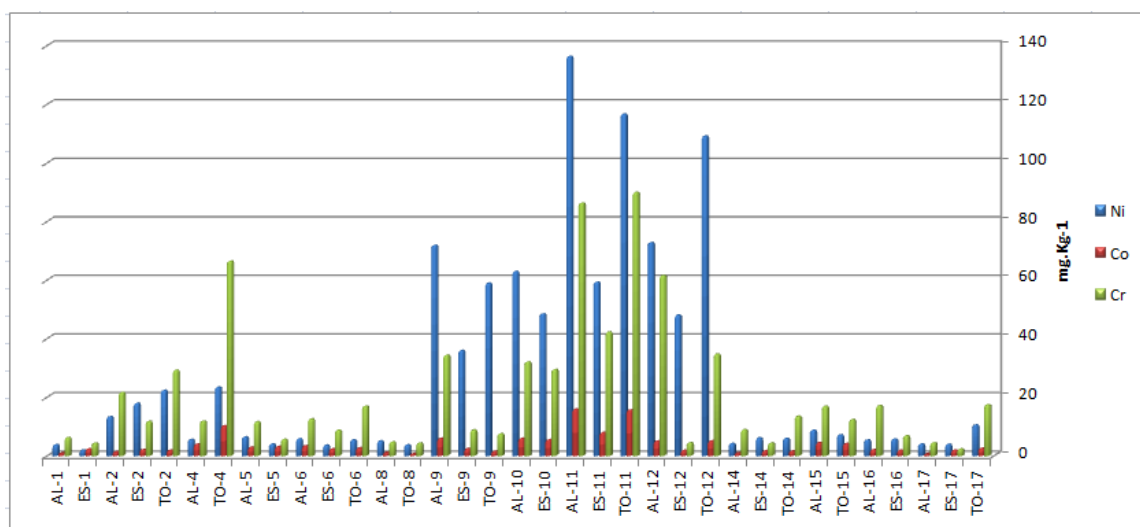


Figura 6.28 – Comparação das concentrações de Co, Cr e Ni nas folhas das três espécies estudadas [AL- *Lavandula stoechas* L. (alfazema), TO - *Thymus mastichina* L., ES - *Cistus ladanifer* L. (esteva)].

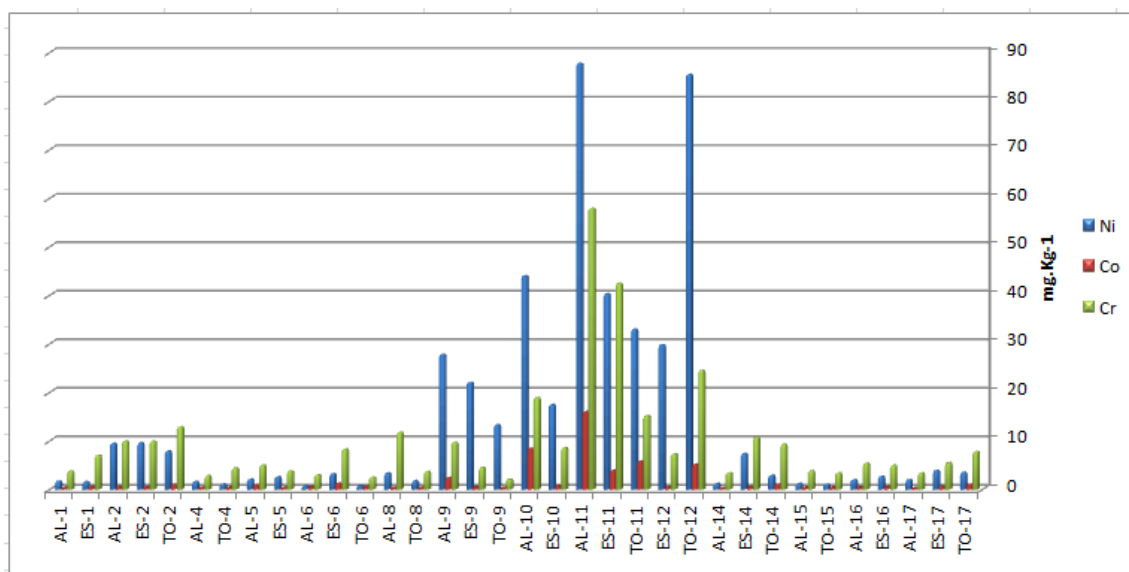


Figura 6.29 – Comparação das concentrações de Co, Cr e Ni nos caules das três espécies estudadas [AL- *Lavandula stoechas* L. (alfazema), TO - *Thymus mastichina* L., ES - *Cistus ladanifer* L. (esteva)].

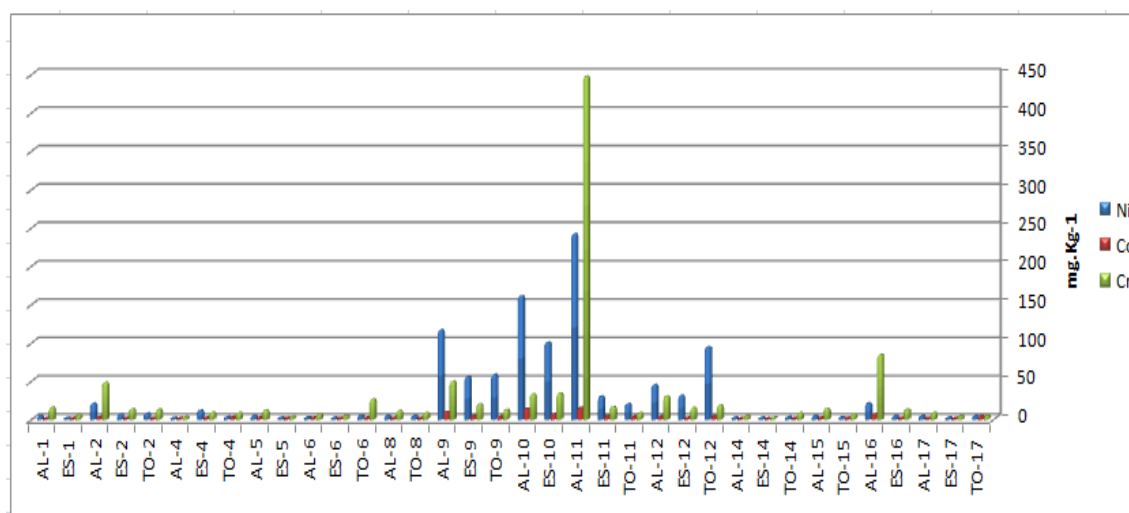


Figura 6.30 – Comparação das concentrações de Co, Cr e Ni nas raízes das três espécies estudadas [AL- *Lavandula stoechas* L. (alfazema), TO - *Thymus mastichina* L., ES - *Cistus ladanifer* L. (esteva)].

Em todas as componentes analisadas, o padrão é semelhante verificando-se que as concentrações mais elevadas foram registadas para o elemento Ni, seguido do Cr sendo o elemento Co aquele que apresenta em todas as componentes os valores mais baixos.

À semelhança dos resultados das concentrações na planta total verificou-se que em todas as componentes os teores mais elevados foram registados nas amostras de *Lavandula stoechas* L. (alfazema) sendo os valores mais baixos registados na espécie *Cistus ladanifer* L. (esteva).

Ao compararmos os dados obtidos neste trabalho com estudos publicados obtemos informações muito interessantes. Segundo Reeves et al. (1983), plantas que crescem em solos derivados de rochas ultramáficas apresentam concentrações de Ni de 5-100 mg Kg⁻¹ e Brooks (1998) indica uma média de 20 mg Kg⁻¹. Neste trabalho as concentrações obtidas nas plantas totais encaixam nestes valores *Lavandula stoechas* L. (alfazema) apresenta

média de 24 mg Kg⁻¹ (2,2-122,9 mg Kg⁻¹), *Thymus mastichina* L. (tomilho) com média de 19,5 mg Kg⁻¹ (2,1-89,4 mg Kg⁻¹) e *Cistus ladanifer* L. (esteva) com média 17,3 mg Kg⁻¹ (1,7-55 mg Kg⁻¹). Para o Cr, em plantas que crescem em solos derivados de rochas ultramáficas, Barceló e Poschenrieder (1997) propõe uma média de 45 mg Kg⁻¹, que em comparação com as concentrações médias das plantas deste trabalho, estas são inferiores: *Lavandula stoechas* L. (alfazema) apresenta média de 22,3 mg Kg⁻¹; *Thymus mastichina* L. (tomilho) média de 12,3 mg Kg⁻¹ e *Cistus ladanifer* L. (esteva) com média 10,8 mg Kg⁻¹.

Lázaro et al. (2006) apresenta concentrações em Cr e Ni para as folhas, caules e raízes em várias plantas (incluindo as espécies deste estudo), amostradas também na zona de Bragança. A variação das concentrações obtidas para a espécie *Thymus mastichina* L. (tomilho) e *Cistus ladanifer* L. (esteva) e para todas as componentes das plantas, apresentam a mesma ordem de grandeza dos resultados obtidos no âmbito do presente estudo. No caso da *Lavandula stoechas* L. (alfazema) tanto para o Cr como para o Ni, neste trabalho a variação de concentrações é significativamente superior. Esta diferença é mais notória nas raízes (para o Cr: 3-447,6 mg kg⁻¹ neste estudo e 1,8-20 mg kg⁻¹ em Lázaro et al. (2006) e para o Ni 1,3-242 mg kg⁻¹ e 0,8-80 mg kg⁻¹ em Lázaro et al. (2006).

Capítulo 7 – Sistema solo - planta para os elementos Co, Cr e Ni

7.1. Concentração no solo versus concentração na planta

Nas figuras seguintes estão representadas as projecções das concentrações dos elementos nos solos versus as concentrações destes nas plantas (as equações nas retas encontram-se nos Anexos IV e V).

Na figura 7.1 apresenta-se a projecção das concentrações totais de Co, Cr, Ni nas plantas (planta completa) versus as concentrações dos mesmos elementos nos solos.

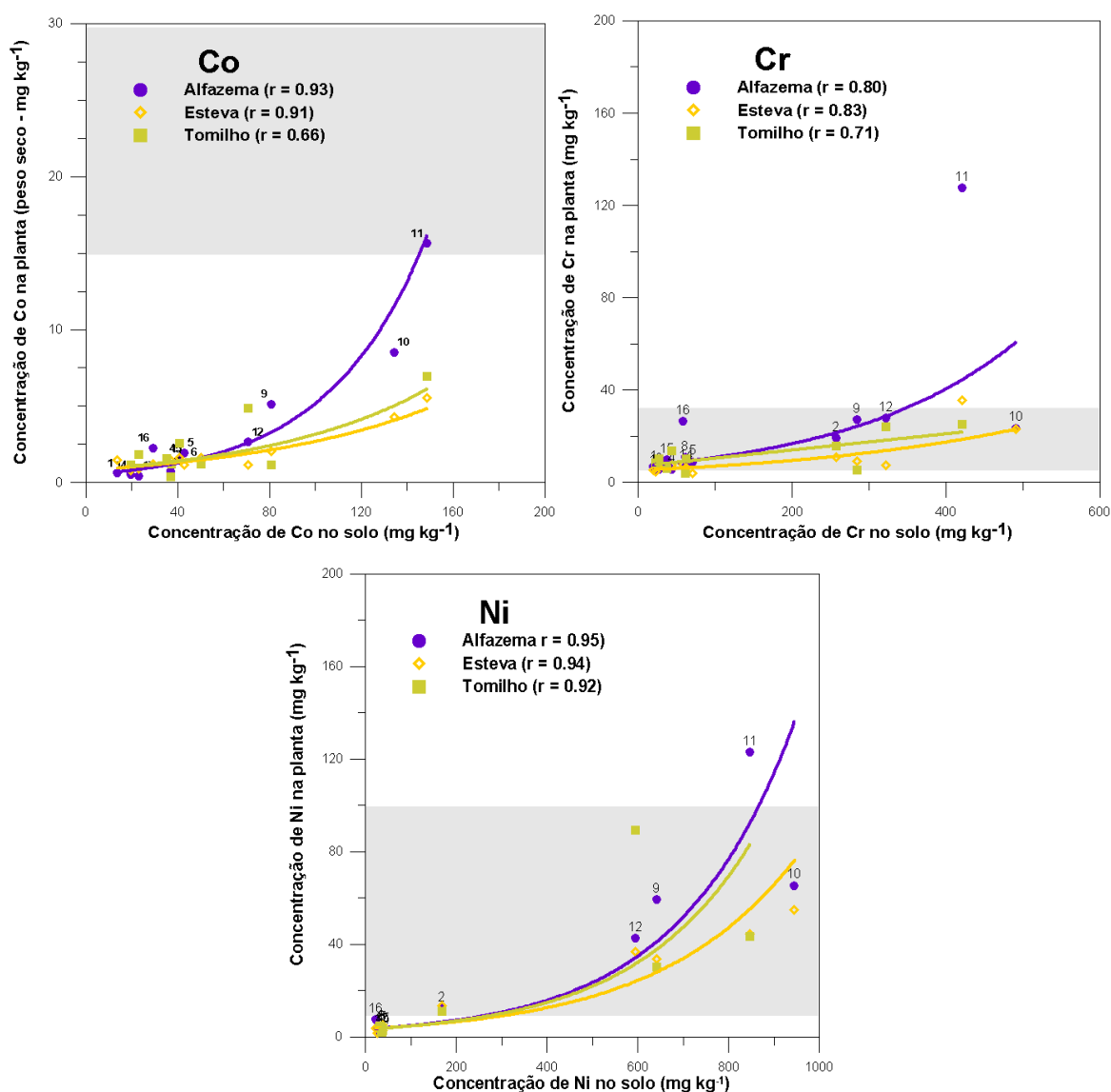


Figura 7.1 – Correlação entre as concentrações de Co, Cr e Ni nas amostras das plantas e nas respectivas amostras de solo (zona a cinzento indica o intervalo considerado como tóxico ou excessivo por Kabata-Pendias, 2001).

A análise dos resultados das projecções das concentrações dos elementos no solo versus a concentração do mesmo elemento na planta, evidencia que existe uma resposta das espécies *Lavandula stoechas* L., *Thymus mastichina* L. e *Cistus ladanifer* L. ao aumento das

concentrações de Co, Cr e Ni nos solos. Este comportamento do tipo indicador manifestando-se por uma absorção dos metais do solo e a acumulação desses elementos nas plantas. De acordo com a figura podemos constatar que as maiores concentrações de Co, Cr e Ni foram registadas na espécie *Lavandula stoechas* L. e as mais baixas na espécie *Cistus ladanifer* L.. De referir, mais uma vez que para as três espécies os valores mais elevados foram registados nas espécies colhidas nos locais NVP-9, NVP-10, NVP-11 e NVP-12. Quer para o elemento Cr quer para o Ni, verifica-se que os valores se encontram dentro das concentrações considerados como tóxicas (zona cinzento do diagrama).

A figura 7.2 apresenta a projeção das concentrações de Al, Fe, Mg nas plantas (planta completa) versus as concentrações dos mesmos elementos nos solos com o objetivo de identificar o comportamento destes elementos maiores. Estes elementos foram selecionados tendo em consideração a sua associação no cluster 2 (mais propriamente o sub-cluster 2.2 dos solos (Figura 5.2) ou das plantas (Figura 6.1).

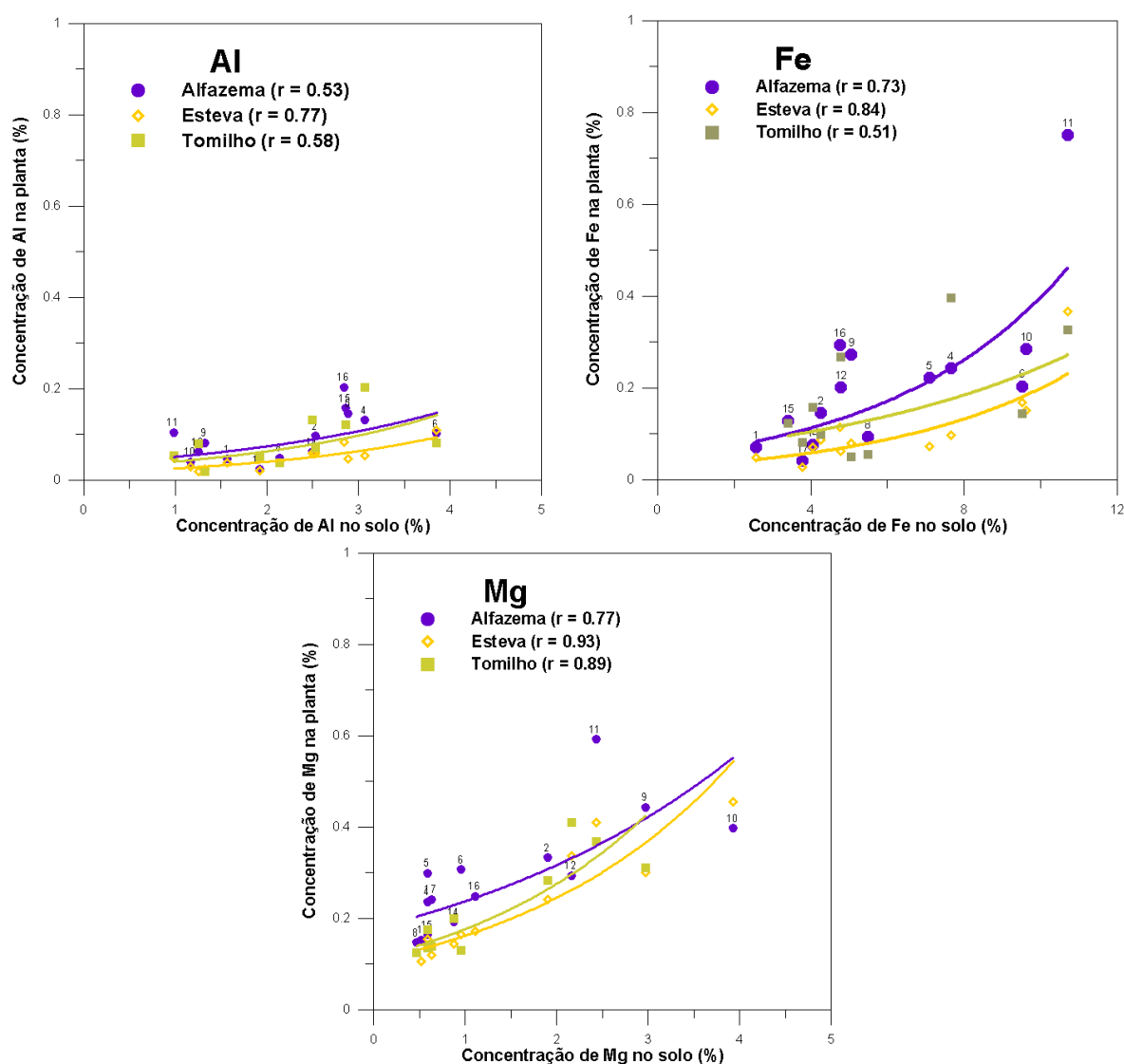


Figura 7.2 – Correlação entre as concentrações de Al, Fe e Mg das plantas e nas respectivas amostras de solo.

Da análise da figura, podemos observar que estes elementos apresentam um comportamento idêntico ao referido anteriormente para os elementos Co, Cr e Ni. Merece referência especial o elemento Al, que contrariamente aos elementos Co, Cr, Ni, Fe e Mg apresenta os valores mais baixos nas plantas colhidas nos locais NVP-9, NVP-10, NVP-11 e NVP-12.

Na figura 7.3, apresentam-se as projeções das concentrações de Co, Cr e Ni presentes nas diferentes componentes da espécie *Lavandula stoechas* L. (alfazema) versus as concentrações das respectivas amostras de solo.

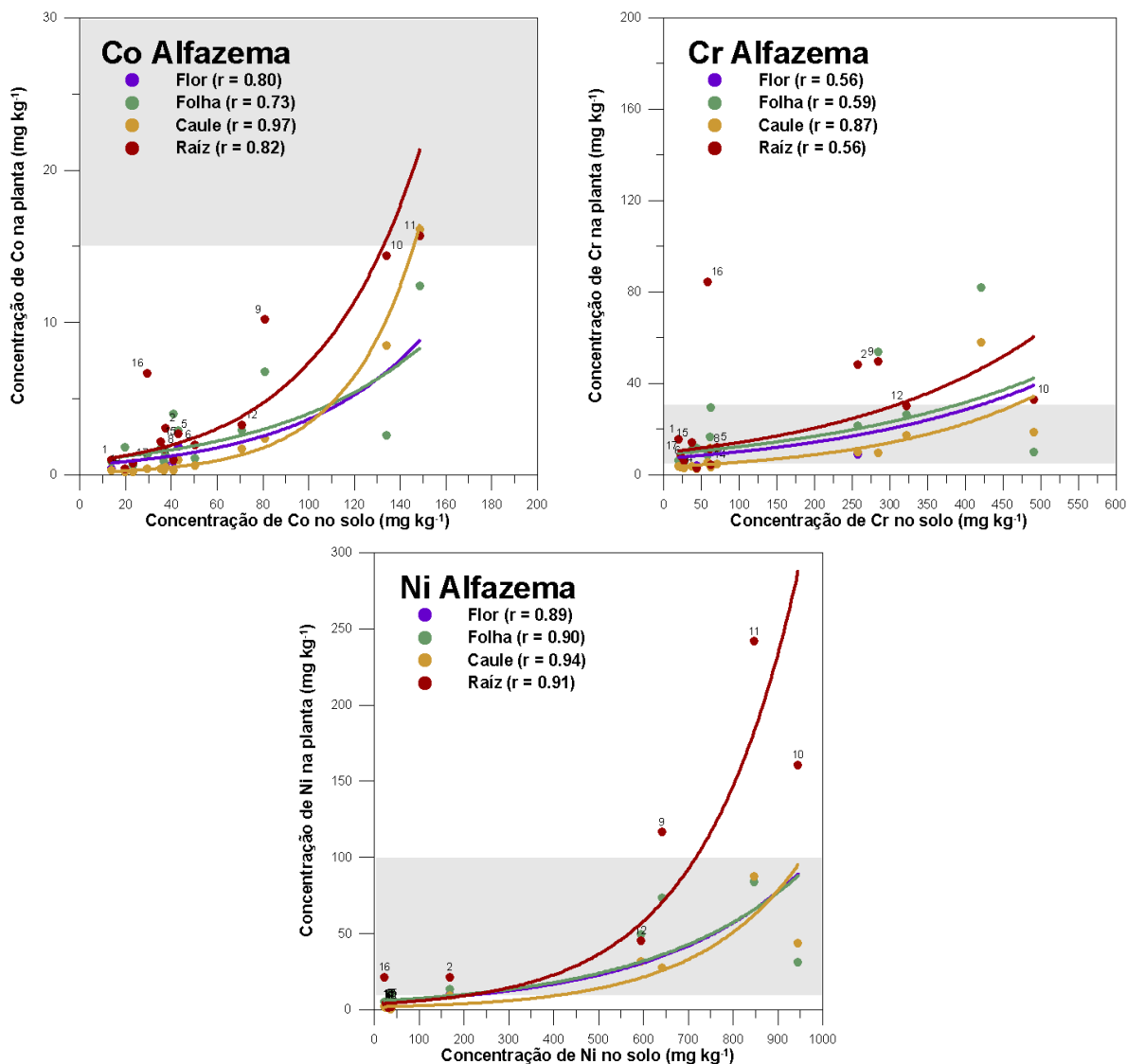


Figura 7.3 – Correlação entre as concentrações de Co, Cr e Ni nas diferentes componentes da espécie *Lavandula stoechas* L. (alfazema) e nas respectivas amostras de solo (Zona a cinzento indica o intervalo considerado como tóxico ou excessivo por Kabata-Pendias, 2001).

Relativamente à espécie *Lavandula stoechas* L. (alfazema), verifica-se que a maioria das componentes (flor, folhas, caule e raiz) apresenta um comportamento que reflete a acumulação do elemento no órgão em função da concentração de um dado elemento no meio externo. Verifica-se que nesta espécie a raiz apresenta sempre os valores de

concentrações mais elevadas (mais evidente para o caso do Co e do Ni) e o caule os que apresentam valores mais baixos.

No que diz respeito à toxicidade, verifica-se que para os elementos Cr e Ni algumas amostras, em todas as suas componentes, ultrapassam o limite superior da concentração que pode ser considerada como excessiva ou tóxica (Cr – 30 mg kg⁻¹ e Ni – 100 mg kg⁻¹), zona a cinzento da figura 7.3, segundo Kabata-Pendias (2001).

A figura 7.4 apresenta a projeção das concentrações de Al, Fe, Mg nas diferentes componentes da espécie *Lavandula stoechas* L. (alfazema) versus as concentrações dos mesmos elementos nos solos.

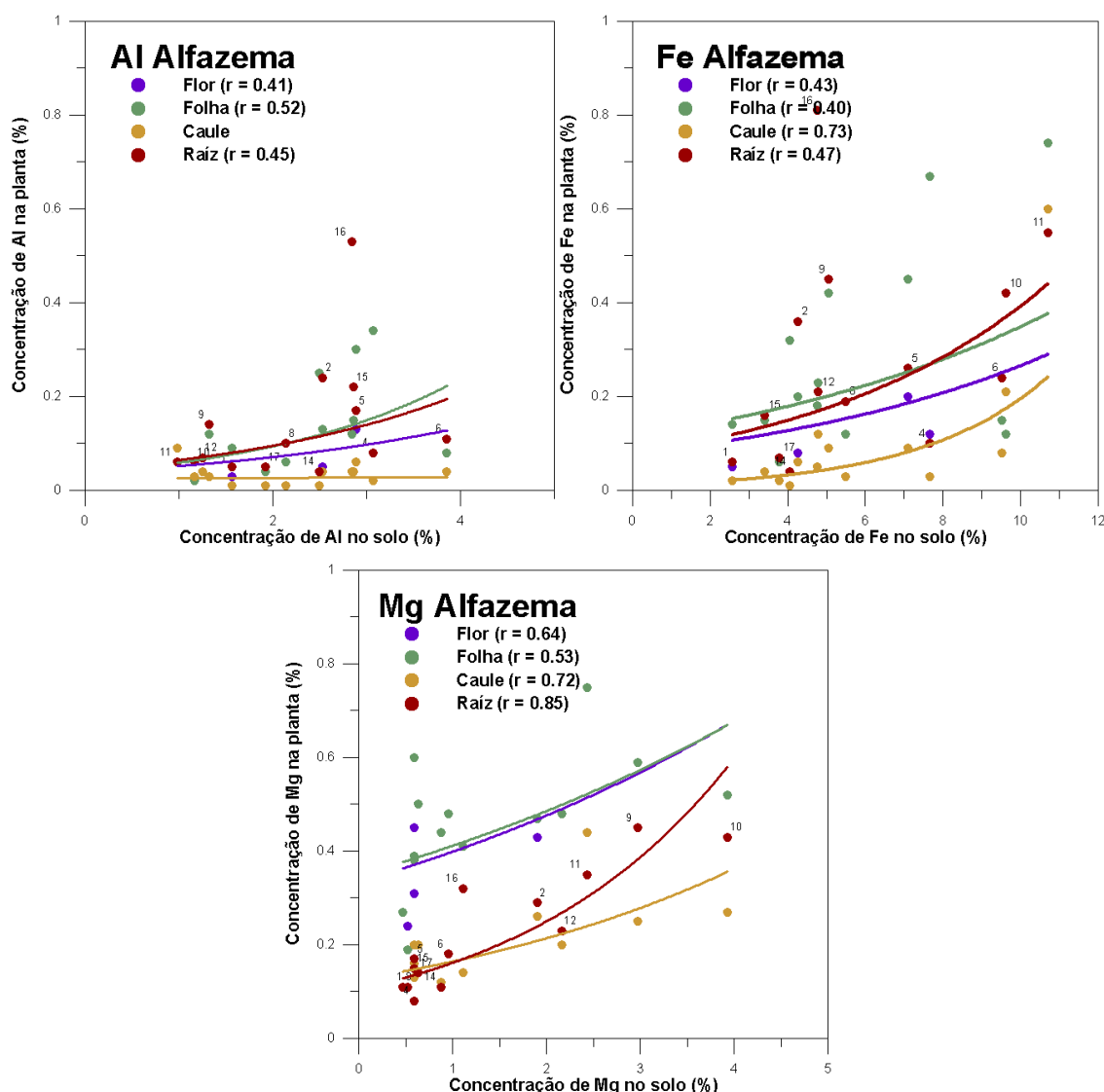


Figura 7.4 – Correlação entre as concentrações de Al, Fe e Mg nas diferentes componentes da espécie *Lavandula stoechas* L. (alfazema) e nas respectivas amostras de solo.

Da análise da figura, podemos observar que estes três elementos maiores apresentam a mesma tendência de refletirem a concentração do elemento na planta em função da sua concentração no solo. No entanto, verifica-se que para o caso do Al e Fe a acumulação dá-se preferencialmente nas raízes e folhas enquanto para o elemento Mg a acumulação

preferencial ocorre nas folhas e flores. Para todos os elementos verifica-se que os caules são aqueles que apresentam as concentrações mais baixas.

Na figura 7.5, apresenta-se a projeção das concentrações de Co, Cr e Ni relativas às diferentes componentes da espécie *Thymus mastichina* L. (tomilho) versus as concentrações das respectivas amostras de solo.

Da análise da figura 7.5, podemos constatar que comportamento dos elementos Co, Cr e Ni são muito semelhantes entre as diferentes componentes, mostrando claramente que esta espécie reflete nos seus tecidos o aumento das concentrações no solo, padrão este que pode ser de grande utilidade, tanto em estudos de monitorização da contaminação ambiental, como na prospeção mineira.

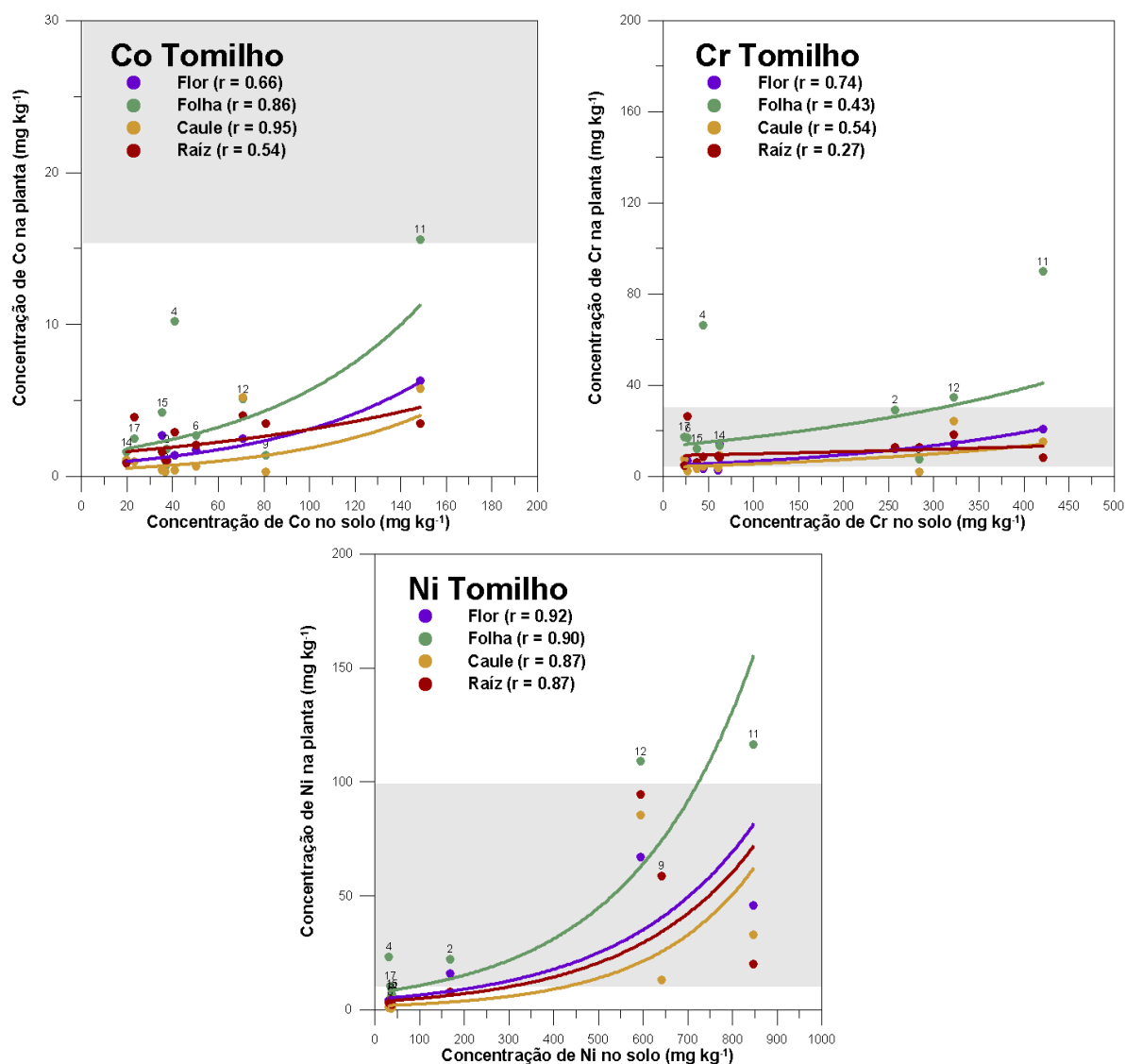


Figura 7.5 – Correlação entre as concentrações de Co, Cr e Ni na espécie *Thymus mastichina* L. (tomilho) e nas respectivas amostras de solo (Zona a cinzento indica o intervalo considerado como tóxico ou excessivo por Kabata-Pendias, 2001).

Para os três elementos em estudo, verifica-se um comportamento distinto do obtido na espécie *Lavandula stoechas* L. dado que os valores mais elevados ocorrem nas folhas seguido das flores. À semelhança dos resultados na espécie *Lavandula stoechas* L.,

também na espécie *Thymus mastichina* L. (tomilho) se constata que os valores mais baixos estão associados aos caules.

No que diz respeito à toxicidade, verifica-se que para os elementos Cr e Ni algumas amostras, em todas as suas componentes, ultrapassam o limite superior da concentração que pode ser considerada como excessiva ou tóxica (Cr – 30 mg kg⁻¹ e Ni – 100 mg kg⁻¹), zona a cinzento da figura 7.5, segundo Kabata-Pendias (2001). De referir, também, que para todas as componentes desta espécie os valores mais elevados foram registados nos locais NVP-9, NVP-10, NVP-11 e NVP-12. Em relação aos teores de Ni, todas as componentes desta espécie evidenciam uma acumulação preferencial mais evidente em resposta ao excesso deste elemento na planta.

A figura 7.6 apresenta a projeção das concentrações de Al, Fe, Mg nas diferentes componentes da espécie *Thymus mastichina* L. (tomilho) versus as concentrações dos mesmos elementos nos solos.

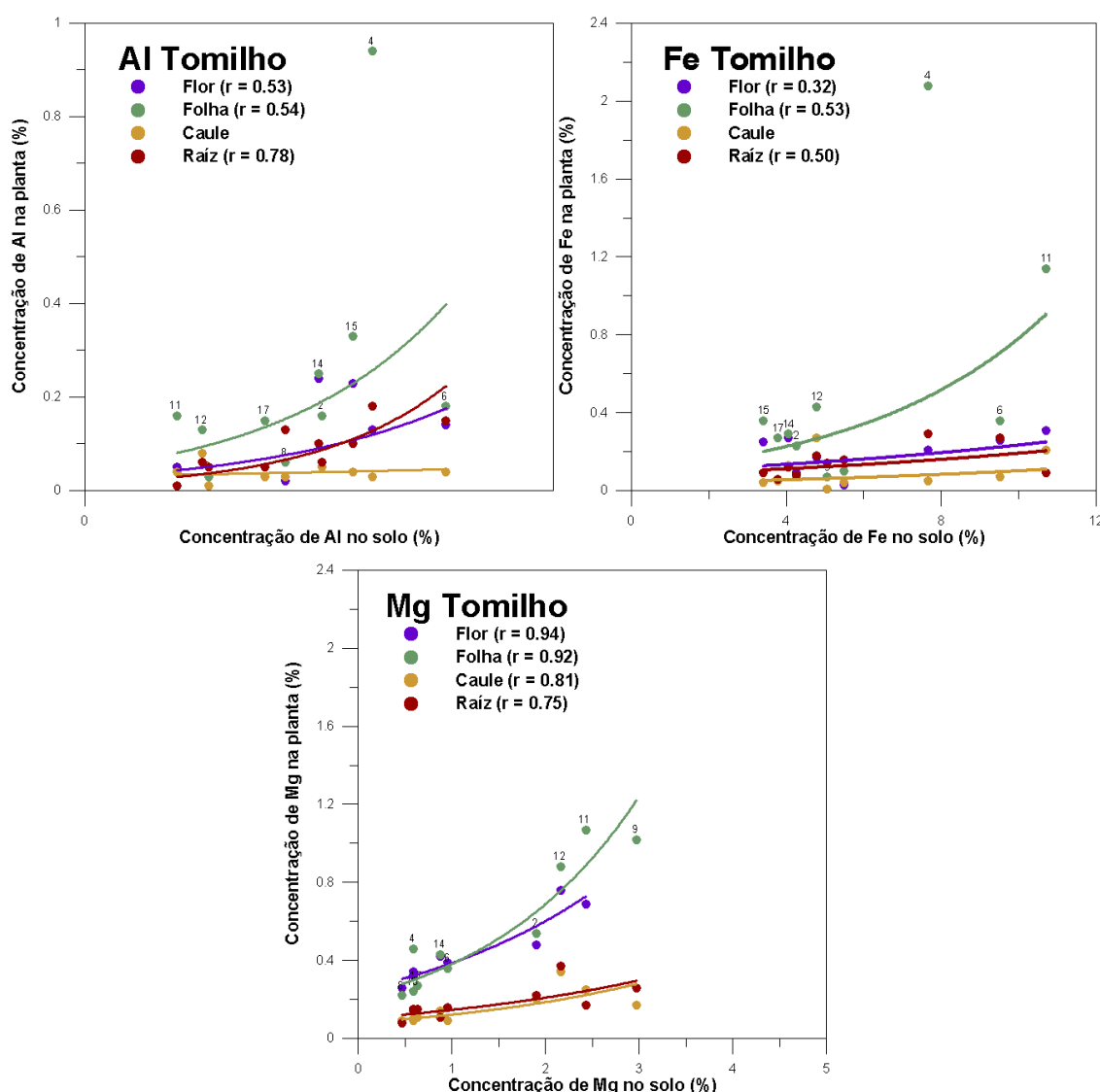


Figura 7.6 – Correlação entre as concentrações de Al, Fe e Mg nas diferentes componentes da espécie *Thymus mastichina* L. (tomilho) e nas respectivas amostras de solo.

Relativamente a esta espécie, constata-se que as folhas apresentam as concentrações mais elevadas de Al, Fe e Mg. Com exceção para o Mg, não se verifica diferenças na relação entre os teores no solo e nos caules.

Na figura 7.7 apresenta-se a projeção das concentrações de Co, Cr e Ni relativas às diferentes componentes da espécie *Cistus ladanifer* L. (esteva) versus as concentrações das respectivas amostras de solo.

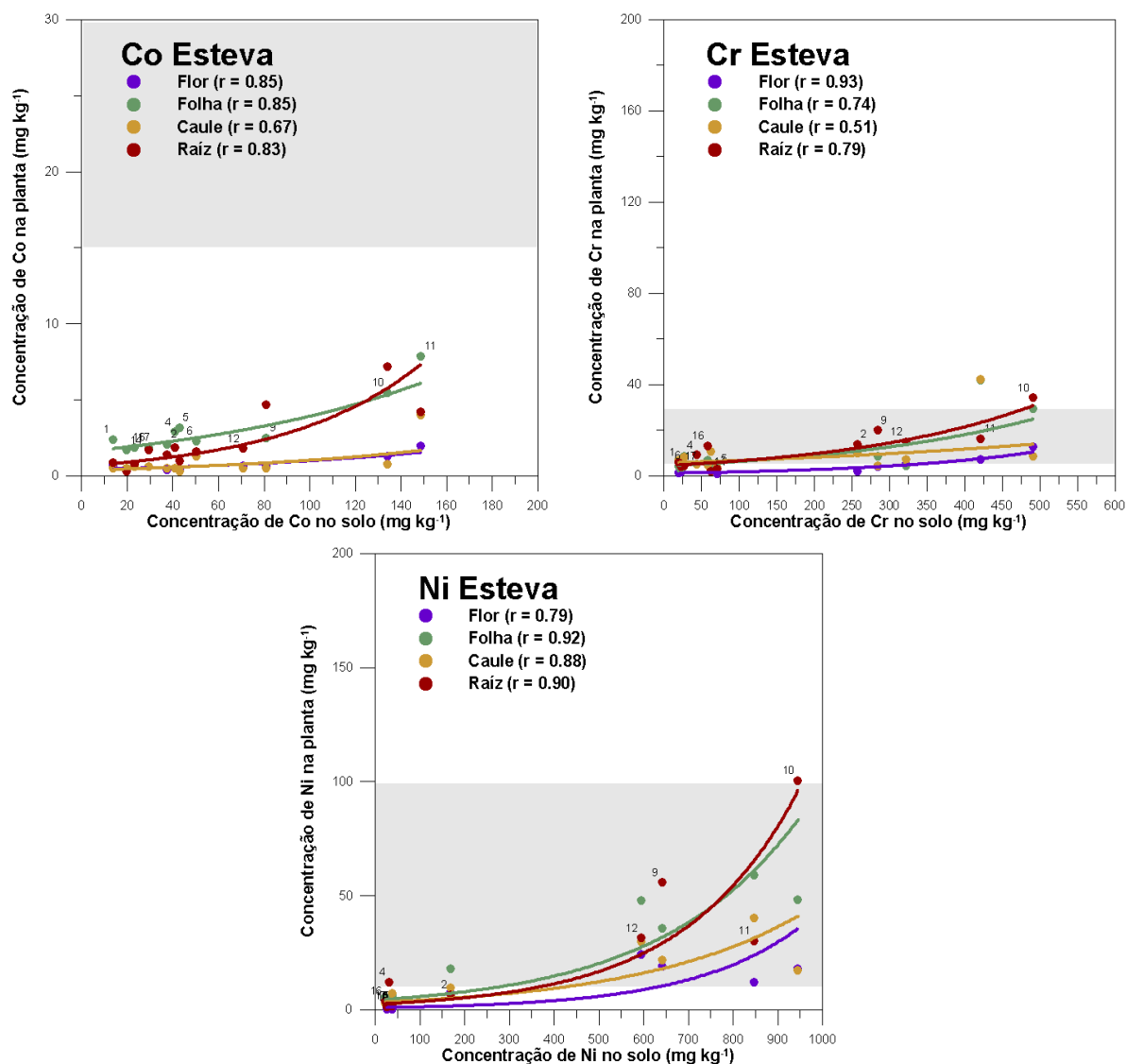


Figura 7.7 – Correlação entre as concentrações de Co, Cr e Ni na espécie *Cistus ladanifer* L. (esteva) e nas respectivas amostras de solo (Zona a cinzento indica o intervalo considerado como tóxico ou excessivo por Kabata-Pendias, 2001).

Da análise da figura 7.7, podemos constatar que relativamente à espécie *Cistus ladanifer* L. os comportamentos observados são distintos quando comparados com os comportamentos das espécies *Lavandula stoechas* L. (alfazema) e *Thymus mastichina* L. (tomilho). Observa-se claramente a existência de uma acumulação preferencial nas folhas e nas raízes, relativamente aos caules e flores (mais evidentes para o Co e Ni). Observa-se que a componente com concentrações mais baixas para os três elementos, são as flores. De

referir o comportamento do elemento Ni em que se observa uma resposta mais efetiva da planta ao aumento das concentrações no solo.

A figura 7.8 apresenta a projeção das concentrações de Al, Fe, Mg nas diferentes componentes da espécie *Cistus ladanifer* L. (esteva) versus as concentrações dos mesmos elementos nos solos.

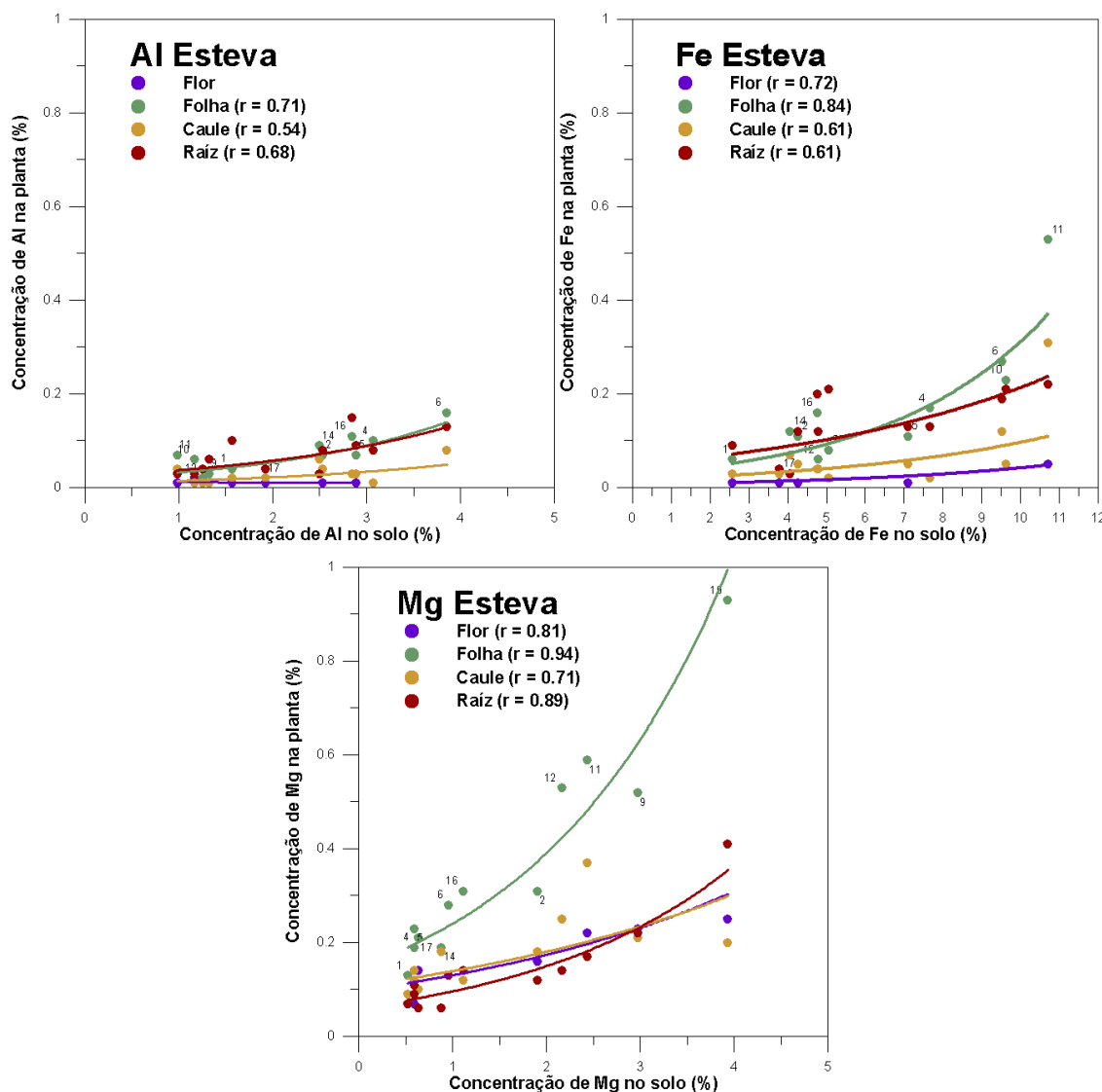


Figura 7.8 – Correlação entre as concentrações de Al, Fe e Mg nas diferentes componentes da espécie *Cistus ladanifer* L. (esteva) e nas respectivas amostras de solo.

De acordo com os resultados obtidos constata-se que as folhas são a componente que apresenta os valores mais elevados. Merece destaque a comportamento do Mg em que observa claramente a resposta efetiva das folhas ao aumento da concentração de Mg nos solos. Ao contrário das outras espécies, esta apresenta os valores mais baixos nas flores.

Este mecanismo de resposta das três espécies, mostra que estas plantas desenvolvem mecanismos que permitem uma resposta ao aumento das concentrações dos elementos nos solos e consequentemente à sua acumulação nos diferentes tecidos, como observamos nas equações e coeficientes de correlação (R^2) obtidos nestas projecções (Anexo IV e V).

Porém, em situações de concentrações muito elevadas de metais no ambiente externo, como os observados nos locais NVP-9, NVP-10, NVP-11 e NVP-12 estas plantas não manifestam incrementos proporcionais na sua acumulação tecidual. Este comportamento está provavelmente associado à competição entre os iões metálicos pelos sítios de absorção (Favas, 2008).

Na tentativa de avaliar a utilização destas plantas em fitorremediação e/ou fitoextração procedeu-se ao cálculo de coeficientes de absorção biológica e de bioacumulação e ao fator de translocação (Lázaro et al., 2006; Usman et al., 2012).

7.2. Coeficiente de Absorção Biológica (CAB)

O meio mais fácil e simples de expressar como os elementos são removidos do solo para os tecidos das plantas e aí serem acumulados (Selinus, 2005), é a partir do cálculo do CAB - coeficiente de absorção biológica (Kabata-Pendias, 2001; Malayeri et al., 2008). Este é, reconhecidamente, um dos mais importantes parâmetros biogeoquímicos de caracterização da intensidade de absorção dos elementos químicos pelas plantas a partir do seu substrato, e que pode ser definido como sendo a relação entre a concentração de um elemento nas planta $[Me]_{\text{planta}}$ e a concentração do mesmo elemento no substrato $[M]_{\text{solo}}$ de acordo com a seguinte expressão:

$$CAB = [Me]_{\text{planta}} \text{ (mg kg}^{-1}\text{)} / [Me]_{\text{solo}} \text{ (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (7.1)$$

Os valores de CAB são, para a maioria dos elementos menores do que a unidade mesmo os elementos que constituem nutrientes essenciais para as plantas e que são normalmente absorvidos em maior grau que os restantes elementos (Brooks, 1983).

A utilidade da determinação do CAB para as várias espécies prende-se com o facto de nem todo o tipo de material biológico ser bom indicador de concentração de elementos vestigiais nos solos. Diversos fatores relacionados com aspetos fisiológicos próprios de cada espécie de planta, pode conduzir a que as plantas não absorvam elementos vestigiais em quantidades que traduzam o teor dos elementos contidos no solo. Também fatores inerentes às características e propriedades do próprio solo podem condicionar a capacidade de utilização dos elementos pelas plantas. Perelman (1966 in Favas, 2008) classificou os valores de CAB em cinco grupos: (1) “*absorção intensa*” (valores de CAB a variarem entre 10 e 100); (2) “*absorção forte*” (valores de CAB a variarem entre 1 e 10); (3) “*absorção intermédia*” (valores de CAB a variarem entre 0,1 e 1); (4) “*absorção fraca*” (valores de CAB a variarem entre 0,01 e 0,1); e (5) “*absorção muito fraca*” (valores de CAB a variarem entre 0,001 e 0,01).

O Quadro 7.1 apresenta os valores do Coeficiente de Absorção Biológica (CAB), para as espécies *Lavandula stoechas* L. (alfazema), *Thymus mastichina* L. (tomilho) e *Cistus ladanifer* L. (esteva), para os três elementos em estudo. A concentração na planta total para cada elemento, foram obtidos a partir do cálculo da média ponderada do peso das componente da planta.

Quadro 7.1 – Valores do Coeficiente de Absorção Biológica nas amostras de plantas em estudo de acordo com a fórmula proposta por Kabata-Pendias (2001) e Malayeri et al. (2008).

Ref*	<i>Lavandula stoechas</i> L.			<i>Thymus mastichina</i> L.			<i>Cistus ladanifer</i> L.		
	CAB _{Co}	CAB _{Cr}	CAB _{Ni}	CAB _{Co}	CAB _{Cr}	CAB _{Ni}	CAB _{Co}	CAB _{Cr}	CAB _{Ni}
NVP-1	0,043	0,335	0,115	N.A	N.A	N.A	0,393	0,275	0,065
NVP-2	0,032	0,075	0,074	0,032	0,061	0,066	0,297	0,043	0,082
NVP-4	0,039	0,130	0,091	0,063	0,311	0,147	0,180	0,168	0,128
NVP-5	0,053	0,152	0,103	N.A	N.A	N.A	0,093	0,056	0,071
NVP-6	0,028	0,211	0,061	0,024	0,378	0,058	0,150	0,278	0,081
NVP-8	0,019	0,177	0,123	0,011	0,064	0,069	N.A	N.A	N.A
NVP-9	0,063	0,096	0,093	0,015	0,019	0,047	0,115	0,033	0,052
NVP-10	0,063	0,048	0,069	N.A	N.A	N.A	0,172	0,047	0,058
NVP-11	0,105	0,303	0,145	0,046	0,059	0,051	0,238	0,084	0,053
NVP-12	0,038	0,087	0,072	0,069	0,075	0,151	0,104	0,023	0,062
NVP-14	0,025	0,113	0,069	0,060	0,165	0,092	0,040	0,099	0,138
NVP-15	0,046	0,265	0,087	0,046	0,168	0,074	N.A	N.A	N.A
NVP-16	0,079	0,459	0,326	N.A	N.A	N.A	0,266	0,133	0,165
NVP-17	0,022	0,213	0,085	0,083	0,365	0,135	0,204	0,204	0,109
Média	0,047	0,190	0,108	0,045	0,167	0,089	0,189	0,120	0,088

N.A – Não analisada para a espécie em causa. Os valores assinalados a vermelho referem-se a valores de CAB entre 0.1 e 1 refletindo mobilidade intermédia.

De acordo com os resultados obtidos para os valores CAB, podemos observar que para o elemento Co a *Lavandula stoechas* L. (alfazema) e o *Thymus mastichina* L. (tomilho) apresentam absorção fraca e intermédia na *Cistus ladanifer* L. O CAB exibe maioritariamente uma absorção fraca para o Ni para as 3 espécies estudadas. Para o Cr, em média, o CAB apresenta valores para as 3 espécies estudadas indicativos de absorção intermédia.

7.3. Coeficiente de Bioacumulação (CBA)

O Coeficiente de Bioacumulação (CBA) foi calculado para caracterizar a eficiência da acumulação dos elementos pelas plantas. Este Coeficiente compara a concentração do metal nas diferentes componentes das plantas e a concentração do mesmo metal no solo, de acordo com as seguintes expressões (Zayed and Gowthaman,1998; Fitz and Wenzel, 2002):

$$CBA_{FL, FO, C, R} = [Me]_{\text{flores, folhas, caule, raiz mg kg}^{-1}} / [Me]_{\text{solo mg kg}^{-1}} \quad (7.2)$$

De acordo com Huang et al. (1997) estabelecem-se para este coeficiente 4 categorias: <0,01 plantas não acumuladoras, 0,01-0,1 plantas de acumulação baixa, 0,1-1 plantas de acumulação moderada, 1-10 plantas de acumulação elevada ou hiperacumuladoras.

Quadro 7.2 – Coeficiente de Bioacumulação das amostras de *Lavandula stoechas* L. (Alfazema) para as suas diferentes componentes: flores (F_L), folha (F_O), caule (C) e raiz (R).

Alfazema	CBA _{Co}	CBA _{Cr}	CBA _{Ni}	Alfazema	CBA _{Co}	CBA _{Cr}	CBA _{Ni}
NVP-1 F _L	0,031	0,185	0,123	NVP-1 F _O	0,063	0,310	0,146
NVP-2 F _L	0,018	0,035	0,059	NVP-2 F _O	0,035	0,084	0,079
NVP-4 F _L	0,021	0,091	0,094	NVP-4 F _O	0,097	0,268	0,172
NVP-5 F _L	0,045	0,151	0,153	NVP-5 F _O	0,068	0,163	0,168
NVP-6 F _L	0,023	0,211	0,072	NVP-6 F _O	0,068	0,463	0,161
NVP-8 F _L	0,024	0,275	0,214	NVP-8 F _O	0,029	0,077	0,146
NVP-9 F _L	0,084	0,190	0,114	NVP-9 F _O	0,073	0,121	0,112
NVP-10 F _L	0,020	0,020	0,033	NVP-10 F _O	0,044	0,065	0,067
NVP-11 F _L	0,083	0,195	0,099	NVP-11 F _O	0,107	0,205	0,161
NVP-12 F _L	0,040	0,082	0,083	NVP-12 F _O	0,071	0,191	0,122
NVP-14 F _L	0,091	0,477	0,267	NVP-14 F _O	0,045	0,144	0,108
NVP-15 F _L	0,049	0,300	0,142	NVP-15 F _O	0,129	0,457	0,229
NVP-16 F _L	0,043	0,152	0,235	NVP-16 F _O	0,071	0,295	0,235
NVP-17 F _L	0,026	0,148	0,191	NVP-17 F _O	0,025	0,191	0,118
Média	0,043	0,179	0,134	Média	0,066	0,217	0,145
NVP-1 C	0,021	0,190	0,065	NVP-1 R	0,069	0,780	0,150
NVP-2 C	0,014	0,039	0,057	NVP-2 R	0,082	0,188	0,127
NVP-4 C	0,008	0,064	0,050	NVP-4 R	0,024	0,068	0,041
NVP-5 C	0,023	0,070	0,055	NVP-5 R	0,063	0,172	0,111
NVP-6 C	0,011	0,111	0,019	NVP-6 R	0,041	0,237	0,061
NVP-8 C	0,009	0,193	0,097	NVP-8 R	0,046	0,189	0,123
NVP-9 C	0,030	0,034	0,043	NVP-9 R	0,125	0,175	0,182
NVP-10 C	0,063	0,038	0,047	NVP-10 R	0,107	0,067	0,170
NVP-11 C	0,108	0,138	0,104	NVP-11 R	0,105	1,063	0,286
NVP-12 C	0,024	0,054	0,053	NVP-12 R	0,047	0,094	0,076
NVP-14 C	0,010	0,055	0,031	NVP-14 R	0,022	0,074	0,051
NVP-15 C	0,013	0,103	0,032	NVP-15 R	0,061	0,381	0,108
NVP-16 C	0,015	0,093	0,087	NVP-16 R	0,230	1,457	0,935
NVP-17 C	0,010	0,148	0,059	NVP-17 R	0,036	0,370	0,115
Média	0,026	0,095	0,057	Média	0,076	0,380	0,181

Quadro 7.3 – Coeficiente de Bioacumulação das amostras de *Thymus mastichina* L. (tomilho) para as suas diferentes componentes: flores (F_L), folha (F_O), caule (C) e raiz (R).

Tomilho	CBA _{Co}	CBA _{Cr}	CBA _{Ni}	Tomilho	CBA _{Co}	CBA _{Cr}	CBA _{Ni}
NVP-2 F _L	0,028	0,047	0,095	NVP-2 F _O	0,049	0,114	0,133
NVP-4 F _L	0,034	0,075	0,125	NVP-4 F _O	0,250	1,509	0,731
NVP-6 F _L	0,033	0,263	0,097	NVP-6 F _O	0,054	0,626	0,150
NVP-8 F _L	0,008	0,043	0,131	NVP-8 F _O	0,016	0,070	0,106
NVP-9 F _L	-	-	-	NVP-9 F _O	0,018	0,026	0,092
NVP-11 F _L	0,042	0,050	0,054	NVP-11 F _O	0,105	0,214	0,138
NVP-12 F _L	0,036	0,044	0,113	NVP-12 F _O	0,071	0,108	0,184
NVP-14 F _L	0,081	0,231	0,162	NVP-14 F _O	0,079	0,218	0,151
NVP-15 F _L	0,076	0,143	0,111	NVP-15 F _O	0,119	0,332	0,187
NVP-17 F _L	-	-	-	NVP-17 F _O	0,110	0,757	0,309
Média	0,042	0,112	0,111	Média	0,087	0,397	0,218
NVP-2 C	0,028	0,050	0,047	NVP-2 R	0,030	0,051	0,048
NVP-4 C	0,010	0,100	0,034	NVP-4 R	0,070	0,195	0,094
NVP-6 C	0,013	0,093	0,022	NVP-6 R	0,041	0,978	0,122
NVP-8 C	0,009	0,061	0,051	NVP-8 R	0,031	0,148	0,123
NVP-9 C	0,003	0,007	0,021	NVP-9 R	0,043	0,045	0,091
NVP-11 C	0,039	0,036	0,039	NVP-11 R	0,024	0,020	0,024
NVP-12 C	0,073	0,076	0,144	NVP-12 R	0,056	0,057	0,159
NVP-14 C	0,053	0,150	0,074	NVP-14 R	0,046	0,137	0,074
NVP-15 C	0,012	0,092	0,026	NVP-15 R	0,046	0,170	0,063
NVP-17 C	0,044	0,339	0,103	NVP-17 R	0,170	0,204	0,126
Média	0,029	0,100	0,056	Média	0,056	0,201	0,093

Quadro 7.4 – Coeficiente de Bioacumulação das amostras de *Cistus ladanifer* L. (esteva) para as suas diferentes componentes: flores (F_L), folha (F_O), caule (C) e raiz (R).

Esteva	CBA _{Co}	CBA _{Cr}	CBA _{Ni}	Esteva	CBA _{Co}	CBA _{Cr}	CBA _{Ni}
NVP-1 F _L	0,053	0,070	0,008	NVP-1 F _O	0,172	0,215	0,073
NVP-2 F _L	0,012	0,008	0,045	NVP-2 F _O	0,057	0,046	0,107
NVP-4 F _L	-	-	-	NVP-4 F _O	0,070	0,214	0,131
NVP-5 F _L	0,010	0,013	0,005	NVP-5 F _O	0,073	0,079	0,105
NVP-6 F _L	-	-	-	NVP-6 F _O	0,047	0,322	0,100
NVP-9 F _L	0,008	0,014	0,030	NVP-9 F _O	0,030	0,031	0,056
NVP-10 F _L	0,010	0,026	0,019	NVP-10 F _O	0,041	0,060	0,051
NVP-11 F _L	0,013	0,017	0,014	NVP-11 F _O	0,053	0,100	0,070
NVP-12 F _L	0,010	0,016	0,041	NVP-12 F _O	0,025	0,014	0,081
NVP-14 F _L	-	-	-	NVP-14 F _O	0,083	0,069	0,156
NVP-16 F _L	-	-	-	NVP-16 F _O	0,064	0,117	0,248
NVP-17 F _L	0,024	0,078	0,076	NVP-17 F _O	0,083	0,100	0,115
Média	0,018	0,030	0,030	Média	0,067	0,114	0,108
NVP-1C	0,036	0,350	0,062	NVP-1 R	0,064	0,231	0,050
NVP-2 C	0,014	0,039	0,057	NVP-2 R	0,038	0,083	0,040
NVP-4 C	0,013	0,118	0,069	NVP-4 R	0,047	0,291	0,378
NVP-5 C	0,008	0,054	0,068	NVP-5 R	0,023	0,082	0,047
NVP-6 C	0,027	0,307	0,089	NVP-6 R	0,032	0,125	0,047
NVP-9 C	0,007	0,016	0,034	NVP-9 R	0,058	0,031	0,087
NVP-10 C	0,006	0,018	0,019	NVP-10 R	0,054	0,036	0,106
NVP-11 C	0,027	0,101	0,048	NVP-11 R	0,028	0,019	0,036
NVP-12 C	0,006	0,023	0,050	NVP-12 R	0,025	0,025	0,053
NVP-14 C	0,027	0,174	0,190	NVP-14 R	0,013	0,049	0,044
NVP-16 C	0,020	0,086	0,117	NVP-16 R	0,058	0,574	0,170
NVP-17 C	0,026	0,239	0,115	NVP-17 R	0,035	0,121	0,053
Média	0,018	0,127	0,076	Média	0,040	0,139	0,093

De acordo com os resultados dos Quadros 7.2, 7.3 e 7.4, podemos afirmar que maioritariamente se observa uma acumulação baixa de Co (valor máximo de CBA = 0,250) em todas as componentes de todas as espécies analisadas. Podemos mesmo, em alguns casos, e de acordo com as categorias propostas por Huang (1997), serem classificadas para este elemento como “plantas não acumuladoras” de Co.

O Cr apresenta a maior absorção das 3 espécies estudadas (absorção moderada). De entre as componentes das plantas, as flores expõe os valores mais baixos de CBA. No caso do elemento Ni verifica-se um comportamento distinto entre as espécies. No caso da espécie *Lavandula stoechas* L. (alfazema) verifica-se que ocorre uma acumulação moderada nas flores e nas folhas enquanto nos caules e nas raízes a acumulação é baixa. Por outro lado nas espécies *Thymus mastichina* L. (tomilho) e *Cistus ladanifer* L. (esteva) verifica-se a existência de uma acumulação baixa nas flores e baixa a moderada para os restantes componentes (folhas, caules e raízes).

De salientar que 3 amostras (2 raízes de *Lavandula stoechas* L. (alfazema) e 1 folhas de *Thymus mastichina* L. (tomilho)) apresentam valores de CBA > 1, o que de acordo com a classificação de Huang (1997) podem ser consideradas “plantas de acumulação elevada ou hiperacumuladoras” com tudo os valores obtidos não são muito superiores a 1 (CBA máximo de 1,509). Os dados podem indicar que após a absorção dos elementos pelas raízes, estes são transportados pelo xilema sendo as folhas a componente da planta onde se acumulam preferencialmente durante a fase de crescimento da planta.

7.4. Fator de translocação (FT)

O fator de translocação dos elementos das raízes para as folhas foi calculado segundo a fórmula proposta por Baker & Brooks (1989). A fórmula de cálculo do fator de translocação é a seguinte:

$$FT = [Me]_{\text{parte aérea da planta mg kg}^{-1}} / [Me]_{\text{raiz mg kg}^{-1}} \quad (7.3)$$

De acordo com os autores quando o fator de translocação apresenta um valor superior a 1 significa que ocorre uma translocação efetiva dos elementos das raízes para as diferentes componentes da parte aérea (Ma et al., 2001).

No Quadro 7.5, apresenta-se os valores do fator de translocação segundo a fórmula proposta por Baker & Brooks (1989) segundo a expressão 5.3, em que se assume que a parte aérea é composta por flores, folhas e caules. A concentração na parte aérea para cada elemento, foram obtidos a partir do cálculo da média ponderada do peso das componente da planta.

Quadro 7.5 – Valores do fator de translocação nas amostras de plantas (parte aérea) em estudo de acordo com a fórmula proposta por Baker & Brooks (1989).

Parte aérea	<i>Lavandula stoechas</i> L.			<i>Thymus mastichina</i> L.			<i>Cistus ladanifer</i> L.		
	FT _{Co}	FT _{Cr}	FT _{Ni}	FT _{Co}	FT _{Cr}	FT _{Ni}	FT _{Co}	FT _{Cr}	FT _{Ni}
NVP-1	0,571	0,305	0,705	N.A	N.A	N.A	1,703	0,900	1,324
NVP-2	0,248	0,270	0,499	1,084	1,234	1,439	1,035	0,773	2,143
NVP-4	1,702	2,035	2,419	0,838	1,922	1,892	0,943	0,808	0,273
NVP-5	0,613	0,625	0,907	N.A	N.A	N.A	1,180	1,334	1,584
NVP-6	0,650	0,890	1,004	0,409	0,138	0,278	0,999	1,869	1,948
NVP-8	0,342	0,928	1,003	0,321	0,407	0,547	N.A	N.A	N.A
NVP-9	0,401	0,456	0,407	0,140	0,241	0,373	0,264	0,302	0,480
NVP-10	0,521	0,660	0,299	N.A	N.A	N.A	0,362	0,488	0,291
NVP-11	0,999	0,153	0,417	2,087	3,238	2,299	1,389	2,483	1,607
NVP-12	0,761	0,901	0,932	1,295	1,387	0,929	0,596	0,395	1,201
NVP-14	1,212	1,643	1,443	1,296	1,224	1,268	4,032	4,255	4,033
NVP-15	0,498	0,434	0,616	0,983	0,967	1,201	N.A	N.A	N.A
NVP-16	0,138	0,103	0,147	N.A	N.A	N.A	0,606	0,427	0,963
NVP-17	0,392	0,431	0,669	0,328	2,018	1,099	1,119	1,147	2,151
Média	0,646	0,702	0,819	0,878	1,278	1,132	1,186	1,265	1,500

Na análise dos resultados observa-se que a espécie *Cistus ladanifer* L. (esteva) é que apresenta mais valores de $FT > 1$ para o elemento Co e Ni, mostrando claramente que a translocação destes elementos da raiz para a parte aérea é efetiva, seguido pela *Thymus mastichina* L. (tomilho) e depois a *Lavandula stoechas* L. (alfazema). Relativamente ao elemento Cr verifica-se que este é translocado mais efetivamente pelas espécies *Thymus mastichina* L. (tomilho) e *Cistus ladanifer* L. (esteva) seguida pela espécie *Lavandula stoechas* L. (alfazema).

Para os elementos em estudo verifica-se que considerando a globalidade dos dados o elemento Ni é o que apresenta uma translocação mais efetiva. Refira-se que nas plantas o Ni tem grande mobilidade, sendo transportado das raízes onde é absorvido, para as outras componentes (Adriano, 2001). Em solos derivados de rochas ultrabásicas, existe mais

abundância de Ni e Cr, mas o Ni apresenta mais mobilidade em entrar na planta e consequentemente em ser transportada ao longo desta (Adriano, 2001).

Devido ao facto de alguns solos apresentarem abundâncias similares de Cr e Ni, como por exemplo os solos que ocorrem em zonas de rochas serpentínicas, e do Ni apresentar uma maior mobilidade nestes solos do que o Cr, verifica-se também que o Ni é mais facilmente translocado que o Cr. O Cr acumula preferencialmente nas raízes mais finas e a sua translocação é muito mais lenta que a do Ni. Esta afirmação pode ser generalizada uma vez que o Ni encontra-se na forma quimicamente estável e solúvel e consequentemente sofre translocação rapidamente (Adriano, 2001).

Nos seguintes Quadros (7.6, 7.7 e 7.8) encontram-se os valores do fator de translocação para as componentes de cada planta.

Quadro 7.6 – Valores do Fator de Translocação das amostras de *Lavandula stoechas* L. (Alfazema) para as suas diferentes componentes: flores (F_L), folha (F_O), caule (C) e raiz (R).

Alfazema	Flores			Folhas			Caules		
	FT _{Co}	FT _{Cr}	FT _{Ni}	FT _{Co}	FT _{Cr}	FT _{Ni}	FT _{Co}	FT _{Cr}	FT _{Ni}
NVP-1	0,448	0,237	0,821	0,917	0,397	0,974	0,302	0,244	0,436
NVP-2	0,213	0,188	0,465	0,426	0,446	0,624	0,170	0,205	0,446
NVP-4	0,867	1,333	2,308	4,041	3,933	4,231	0,337	0,933	1,231
NVP-5	0,715	0,877	1,381	1,085	0,951	1,524	0,363	0,410	0,500
NVP-6	0,554	0,891	1,182	1,667	1,953	2,636	0,270	0,469	0,318
NVP-8	0,512	1,461	1,744	0,641	0,409	1,186	0,194	1,026	0,791
NVP-9	0,666	1,087	0,628	0,586	0,692	0,615	0,238	0,196	0,238
NVP-10	0,184	0,303	0,194	0,415	0,970	0,391	0,592	0,573	0,274
NVP-11	0,793	0,183	0,348	1,018	0,193	0,563	1,026	0,129	0,363
NVP-12	0,864	0,865	1,086	1,512	2,023	1,601	0,512	0,569	0,696
NVP-14	4,136	6,435	5,200	2,045	1,935	2,100	0,455	0,739	0,600
NVP-15	0,795	0,787	1,317	2,098	1,199	2,122	0,205	0,270	0,293
NVP-16	0,189	0,104	0,251	0,310	0,202	0,251	0,064	0,064	0,093
NVP-17	0,732	0,400	1,667	0,707	0,518	1,026	0,268	0,400	0,513
Média	0,834	1,082	1,328	1,248	1,130	1,418	0,357	0,445	0,485

Quadro 7.7 - Valores do Fator de Translocação das amostras de *Thymus mastichina* L. (tomilho) para as suas diferentes componentes: flores (F_L), folha (F_O), caule (C) e raiz (R).

Tomilho	Flores			Folhas			Caules		
	FT _{Co}	FT _{Cr}	FT _{Ni}	FT _{Co}	FT _{Cr}	FT _{Ni}	FT _{Co}	FT _{Cr}	FT _{Ni}
NVP-2	0,937	0,931	2,000	1,649	2,246	2,788	0,946	0,992	0,988
NVP-4	0,486	0,384	1,333	3,577	7,721	7,800	0,140	0,512	0,367
NVP-6	0,815	0,269	0,795	1,312	0,640	1,227	0,322	0,095	0,182
NVP-8	0,272	0,289	1,070	0,535	0,478	0,860	0,289	0,411	0,419
NVP-9	-	-	-	0,413	0,581	1,005	0,077	0,163	0,227
NVP-11	1,768	1,620	0,783	4,410	10,702	5,744	1,647	1,810	1,626
NVP-12	0,643	1,679	3,300	1,284	1,886	1,152	1,319	1,332	0,903
NVP-14	1,750	0,777	0,067	1,717	1,588	2,034	1,152	1,094	1,000
NVP-15	1,648	0,624	1,448	2,580	1,952	2,958	0,265	0,540	0,417
NVP-17	-	-	-	0,648	3,702	2,442	0,260	1,660	0,814
Média	1,040	0,821	1,350	1,812	3,150	2,801	0,642	0,861	0,694

Quadro 7.8 - Valores do Fator de Translocação das amostras de *Cistus ladanifer* L. (esteve) para as suas diferentes componentes: flores (F_L), folha (F_O), caule (C) e raiz (R).

Esteve	Flores			Folhas			Caules		
	FT _{Co}	FT _{Cr}	FT _{Ni}	FT _{Co}	FT _{Cr}	FT _{Ni}	FT _{Co}	FT _{Cr}	FT _{Ni}
NVP-1	0,822	0,233	0,154	2,678	0,717	1,462	0,567	1,167	1,231
NVP-2	0,314	0,151	1,134	1,514	0,842	2,672	0,379	0,712	1,433
NVP-4	-	-	-	1,484	1,011	0,347	0,281	0,559	0,182
NVP-5	0,430	0,290	0,111	3,150	1,806	2,222	0,330	1,226	1,444
NVP-6	-	-	-	1,447	1,933	2,118	0,826	1,844	1,882
NVP-9	0,144	0,205	0,342	0,520	0,440	0,642	0,114	0,225	0,394
NVP-10	0,179	0,379	0,180	0,761	0,857	0,482	0,113	0,251	0,174
NVP-11	0,475	0,445	0,397	1,877	2,573	1,960	0,936	2,591	1,334
NVP-12	0,410	0,351	0,778	1,006	0,291	1,524	0,258	0,483	0,946
NVP-14	-	-	-	6,640	2,263	3,588	2,160	5,684	4,353
NVP-16	-	-	-	1,101	0,515	1,462	0,337	0,379	0,692
NVP-17	0,700	0,439	1,444	2,400	0,561	2,167	0,750	1,341	2,167
Média	0,434	0,312	0,568	2,048	1,151	1,720	0,588	1,372	1,353

Analisando o FT mais utilizado ([folhas] / [raízes]), verifica-se que para todas as espécies e elementos estudados a média do fator de translocação é maior que 1, logo estamos em presença de uma translocação efetiva. De salientar que para o *Thymus mastichina* L. este fator atinge um máximo para o Cr e Ni de 10,7 e 7,8, respetivamente.

Da análise dos resultados podemos constatar que para as três espécies e para os elementos em estudo a translocação mais efetiva ocorre para as folhas enquanto a componente que apresenta valores mais baixos de FT é os caules.

7.5. Síntese interpretativa

As projeções das concentrações dos elementos Co, Cr e Ni nos solos, versus a concentração destes na planta total indicam a existência de absorção e acumulação de elementos. Esta absorção e acumulação é mais evidente na *Lavandula stoechas* L. (maiores concentrações) e menor na *Cistus ladanifer* L. (menores concentrações). Os elementos Al, Mg e Fe apresentam um comportamento semelhante aos elementos anteriormente mencionados. Nas amostras NVP-9, NVP-10, NVP-11 e NVP-12, foram encontradas as maiores concentrações para todos os elementos, com exceção do Al.

Nas projeções das concentrações dos elementos no solo versus a concentração destes nas diferentes componentes das plantas verifica-se que na *Lavandula stoechas* L. as maiores concentrações de Co, Cr, Al, Fe e Ni se encontram como se segue: nas raízes> folhas> flores> caules enquanto na *Thymus mastichina* L., as maiores concentrações ocorrem folhas> raízes> flores> caules. As maiores concentrações na *Cistus ladanifer* L. encontram-se nas folhas ≈ raízes> caules> flores. Os caules apresentam as menores concentrações para a *Lavandula stoechas* L. e *Thymus mastichina* L., enquanto na *Cistus ladanifer* L. as menores concentrações encontram-se nas flores. As amostras NVP-9, NVP-10, NVP-11 e NVP-12 apresentam sempre as maiores concentrações, com exceção para o Al.

Para a avaliação da possibilidade da utilização destas plantas em fitorremediação e /ou fitoextração procedeu-se à determinação dos CAB, CBA e FT (Lázaro et al., 2006; Usman et

al., 2012). Os quadros 7.9, 7.10 e 7.11 apresentam de forma resumida os valores de CAB, CBA e FT para os elementos Co, Cr e Ni nas três espécies em estudo.

Quadro 7.9 – Quadro resumo para o elemento Co.

Co	<i>Lavandula stoechas</i> L.			<i>Thymus mastichina</i> L.			<i>Cistus ladanifer</i> L.		
	CAB	CBA	FT	CAB	CBA	FT	CAB	CBA	FT
Mínimo	0.019	0.025	0.310	0.011	0.016	0.413	0.040	0.025	0.520
Média	0.047	0.066	1.248	0.045	0.087	1.812	0.189	0.066	2.048
Mediana	0.041	0.068	0.968	0.046	0.075	1.480	0.180	0.061	1.499
Máximo	0.105	0.129	4.04	0.083	0.250	4.41	0.393	0.172	6.640

CAB- Coeficiente e Absorção Biológica) = [planta] / [solo]; CBA - Coeficiente de Bioacumulação = [folhas] / [solo]; FT - Fator de Translocação = [folhas] / [raízes]

Quadro 7.10 – Quadro resumo para o elemento Cr.

Cr	<i>Lavandula stoechas</i> L.			<i>Thymus mastichina</i> L.			<i>Cistus ladanifer</i> L.		
	CAB	CBA	FT	CAB	CBA	FT	CAB	CBA	FT
Mínimo	0.048	0.065	0.193	0.019	0.026	0.478	0.023	0.014	0.291
Média	0.190	0.217	1.130	0.167	0.397	3.150	0.120	0.114	1.151
Mediana	0.177	0.191	0.822	0.165	0.216	1.919	0.099	0.089	0.849
Máximo	0.459	0.463	3.933	0.378	1.509	10.70	0.278	0.322	2.573

CAB- Coeficiente e Absorção Biológica) = [planta] / [solo]; CBA - Coeficiente de Bioacumulação = [folhas] / [solo]; FT - Fator de Translocação = [folhas] / [raízes]

Quadro 7.11 – Quadro resumo para o elemento Ni.

Ni	<i>Lavandula stoechas</i> L.			<i>Thymus mastichina</i> L.			<i>Cistus ladanifer</i> L.		
	CAB	CBA	FT	CAB	CBA	FT	CAB	CBA	FT
Mínimo	0.061	0.067	0.251	0.047	0.092	0.86	0.052	0.051	0.347
Média	0.108	0.145	1.417	0.089	0.218	2.801	0.088	0.108	1.721
Mediana	0.091	0.146	1.106	0.074	0.151	2.238	0.081	0.102	1.742
Máximo	0.326	0.235	4.231	0.151	0.731	7.80	0.165	0.248	3.588

CAB- Coeficiente e Absorção Biológica) = [planta] / [solo]; CBA - Coeficiente de Bioacumulação = [folhas] / [solo]; FT - Fator de Translocação = [folhas] / [raízes]

De acordo com os resultados obtidos podemos afirmar que:

- De acordo com os resultados obtidos para os valores CAB podemos observar que para o elemento Co apresentam absorção fraca na *Lavandula stoechas* L. (alfazema) e no *Thymus mastichina* L. (tomilho) e moderada na *Cistus ladanifer* L. O CAB exibe maioritariamente uma absorção fraca para o Ni para as 3 espécies estudadas. Para o Cr, em média, o CAB apresenta valores para as 3 espécies estudadas indicativos de absorção intermédia.
- Os resultados do CBA indicam que maioritariamente se observa uma acumulação baixa de Co em todas as componentes de todas as espécies analisadas. Em alguns casos, de acordo com as categorias propostas por Huang (1997), podem ser classificadas para este elemento como “plantas não acumuladoras”. O Cr apresenta a maior absorção das 3 espécies estudadas (absorção moderada). As componentes das plantas com valores mais baixos de CBA são as flores. No caso do elemento Ni, na espécie *Lavandula stoechas* L. (alfazema) verifica-se que ocorre uma acumulação moderada nas flores e nas folhas enquanto nos caules e nas raízes a acumulação é baixa. Nas espécies *Thymus mastichina* L. (tomilho) e *Cistus ladanifer* L. (esteva)

observa-se a existência de uma acumulação baixa nas flores e nas restantes componentes acumulação baixa a moderada.

De referir que 3 amostras (2 raízes de *Lavandula stoechas* L. (alfazema) e 1 folhas de *Thymus mastichina* L. (tomilho)) apresentam valores de CBA > 1, o que de acordo com a classificação de Huang (1997) podem ser consideradas “plantas de acumulação elevada ou hiperacumuladoras”. A informação indica que após a absorção dos elementos pelas raízes, estes são transportados pelo xilema sendo as folhas a componente da planta onde se acumulam preferencialmente durante a fase de crescimento da planta.

- (c) O FT, segundo o mais utilizado ([folhas] / [raízes]), indica-nos que para todas as espécies e elementos estudados, tem uma média maior que 1, logo estamos em presença de uma translocação efetiva. De salientar que para o *Thymus mastichina* L. este fator atinge um máximo para o Cr e Ni de 10.7 e 7.8, respetivamente. A translocação mais efetiva ocorre nas folhas enquanto a componente que apresenta valores mais baixos de FT é os caules.

Conclusões e desenvolvimentos futuros

A especificidade geológica da área de Bragança-Vinhais e o conhecimento dos teores de metais pesados presentes nos solos e em plantas endémicas, foram alguns dos motivos da elaboração deste trabalho. O interesse nesta área de Portugal deve-se à sua geologia peculiar caracterizada pela presença de terrenos alóctones de sequências ofiolíticas com rochas máficas e ultramáficas.

Os solos apresentam uma assinatura geoquímica que refletem as características mineralógicas da geologia local, com abundância de minerais máficos e ultramáficos ricos em metais pesados. Foram identificados dois conjuntos de amostras (recorrendo a métodos estatísticos) com características mineralógicas distintas que explicam a existência de duas associações de elementos químicos: uma tipicamente associada aos granulitos máficos e aos metaperidotitos (Co, Mg, Ni, Cr, S, Ca, Sr, Al, Sc, V, Mn, Fe e Cu) e outra associada às outras litologias identificadas na zona em estudo (K, Ba, La, Th, P, Zn, As, Sb, Pb).

Este trabalho incidiu sobre três elementos em particular Co, Cr e Ni por se separarem claramente quando da representação da análise de classificação hierárquica. Pretendeu-se com este estudo caracterizar geoquimicamente as amostras de solo e estudar a absorção destes elementos pelas plantas endémicas e avaliar também o grau de translocação e acumulação destes metais nas diferentes componentes das plantas (raízes, caules, folhas e flores).

Os resultados apresentados neste trabalho referem-se a 18 amostras de solos, 36 amostras de plantas aromáticas (14 de *Lavandula stoechas* L. (alfazema), 10 de *Thymus mastichina* L. (tomilho) e 12 de *Citrus Ladanifer* L. (esteva)) que receberam tratamento físico e posteriormente foram analisadas para 37 elementos químicos em laboratório acreditado. No laboratório de solos do Departamento de Geociências efetuou-se uma estimativa da matéria orgânica (por perda ao rubro) e a determinação do pH.

Apresentaram-se e discutiram-se para estes três elementos, quer nos solos quer nas plantas, os parâmetros estatísticos básicos gerais, boxplots, gráficos e os respectivos mapas de distribuição espacial. Estes dados foram comparados com valores de referência para os solos e para as plantas referidos na literatura e/ou em legislação em Portugal e no estrangeiro.

Após a análise dos resultados nos solos, podemos afirmar que cerca de 89% das amostras apresentam concentrações de Co superiores ao valor tabelado com valor crítico (20 mg kg^{-1}) e em termos de Ni temos 72% das amostras com concentrações superiores ao valor crítico (35 mg kg^{-1}). Para o elemento Cr constata-se que maioria das amostras apresenta valores de concentração abaixo do valor crítico estabelecido (100 mg kg^{-1}). Também verifica-se que para o Cr, Co e Ni cerca de 39% das amostras apresentam concentrações superiores ao valor de intervenção proposto pelo Canadá de 40, 87 e 50 mg kg^{-1} , respetivamente (CCME, 2011).

As amostras de solo apresentam um pH ácido a neutro com os valores a variarem entre 5.7 e 7.2. Os solos com os valores de pH mais elevados estão associados claramente a metaperidotitos, granulitos máficos e anfibolitos. Os teores de matéria orgânica (MO estimada por perda ao rubro) variam de 1.6 a 8.5%. Estes teores de pH e MO vão ao encontro dos teores obtidos no trabalho de Inácio Ferreira (2004).

Quatro amostras de solos exibem sempre as maiores concentrações dos três metais (Co, Cr e Ni) que são as amostras NVS-9, NVS-10, NVS-11 e NVS-12, que geologicamente, a sua rocha-mãe corresponde a metaperidotitos. Os difratogramas de raio-x (DRX) demonstram que estas amostras pertencem ao grupo de amostras de solos que evidenciam maior percentagem de minerais máficos na sua composição. Existindo dois grupos de amostras bem definidos: (a) um conjunto composto pelas amostras NVS-7, NVS-8, NVS-9, NVS-10, NVS-11, NVS-12, NVS-13, NVS-15 onde predomina a moscovite, feldspatos, olivina, quartzo, hematite, serpentina, biotite, pirite, plagioclase, magnetite/maghemite e clorite e (b) outro constituído pelas restantes amostras e que são constituídas maioritariamente por quartzo, moscovite, ilite, filossilicatos, feldspatos, piroxena, olivina e ilite (com ocorrência também de alguma clorite).

Na análise de resultados das plantas totais, verificamos que os metais pesados em estudo se encontram distribuídos diferenciadamente entre as amostras. Na *Lavandula stoechas* L. (alfazema), cobalto (Co) apresenta 71.4% das amostras com concentrações superiores ao valor estipulado como suficiente ou normal, enquanto no *Thymus mastichina* L. (tomilho) e *Citus Ladanifer* L. (esteva), cerca de 90% das amostras possuem concentrações superiores ao valor normal ou suficiente. Apenas a *Lavandula stoechas* L. tem uma amostra entre estes valores.

O crómio (Cr) na *Lavandula stoechas* L. apresenta 100% das concentrações superiores ao valor suficiente ou normal, dentro destas 92.9% encontram-se entre o intervalo de valores tóxicos ou excessivo e uma amostra com concentração superior ao valor tóxico ou excessivo. No *Thymus mastichina* L. verifica-se a mesma situação, enquanto na *Citus Ladanifer* L. as amostras com concentração entre os valores tóxico ou excessivo representam 81.8% e não apresentam amostras com concentração superior a este valor.

Em relação ao níquel (Ni), as amostras de *Lavandula stoechas* L. apresentam 42.8% das concentrações superiores ao valor suficiente ou normal, 35.7% das concentrações entre os valores tóxico ou excessivo e uma amostra com concentração superior a este valor. No *Thymus mastichina* L., verifica-se que 40% das amostras apresentam concentrações entre os valores tóxicos ou excessivos e nas amostras de *Citus Ladanifer* L. mostram 45.4% das concentrações entres os valores tóxicos ou excessivos.

As amostras que apresentam maiores concentrações dos três metais, na *Lavandula stoechas* L. são as NVP-9, NVP-10, NVP-11 e NVP-12, nos *Thymus mastichina* L. as amostras 11 e 12 e nas *Citus Ladanifer* L. as amostras NVP-9, NVP-10 e NVP-11. Estas amostras estão associadas a solos derivados de metaperidotitos (NVP-9, NVP-10, NVP-11 e NVP-12).

Se observamos as diferentes componentes que compõem as plantas em separado, para os três metais, verifica-se que as componentes, das três plantas, que apresentam teores mais elevados desde tóxicos ou excessivo ou mesmo superior a estes valores tabelados para cada um dos metais, são as folhas e raízes das amostras NVP-9, NVP-10, NVP-11 e NVP-12, como se obteve nas amostras totais das plantas.

Para um melhor entendimento das possibilidades destas plantas serem utilizadas em fitorremediação e/ou fitoextração procedeu-se estudo do sistema solo-planta com base em projeções das concentrações dos elementos químicos nos solos versus as concentrações destas nas plantas (totais e nas suas componentes), no cálculo dos coeficientes de absorção biológica e bioacumulação (CAB e CBA) e do fator de translocação (FT).

Na análise das projeções das concentrações dos elementos Co, Cr, Ni, Al, Mg e Fe nos solos versus a concentração destes na planta total verifica que existe absorção e acumulação de elementos. Esta absorção e acumulação são mais evidentes na *Lavandula stoechas* L. (alfazema) e menor na *Cistus ladanifer* L. (esteva).

As amostras NVP-9, NVP-10, NVP-11 e NVP-12 (metaperidotitos) apresentam sempre as maiores concentrações (com exceção do Al).

Nas projeções das concentrações dos elementos nos solos versus a concentração nas componentes das plantas verifica-se que na *Lavandula stoechas* L. (alfazema) as maiores concentrações de Co, Cr, Al, Fe e Ni se encontram nas raízes (raízes> folhas> flores> caules), no *Thymus mastichina* L. (tomilho) as maiores concentrações encontram-se nas folhas (folhas> raízes> flores> caules). Na *Cistus ladanifer* L. as componentes com maiores concentrações são as folhas e raízes (folhas≈ raízes> caules> flores).

De acordo com os resultados obtidos para os valores CAB observa-se que para o elemento Co ocorre absorção fraca na *Lavandula stoechas* L. (alfazema) e no *Thymus mastichina* L. (tomilho) e intermédia na *Cistus ladanifer* L. O CAB exhibe maioritariamente uma absorção fraca para o Ni para as 3 espécies estudadas. Para o Cr, em média, apresenta valores de CAB para as 3 espécies estudadas indicativos de absorção intermédia.

Os resultados do CBA indicam que maioritariamente se observa uma acumulação baixa de Co em todas as componentes de todas as espécies analisadas. O Cr apresenta a maior absorção das 3 espécies estudadas (absorção moderada). No caso do elemento Ni, na espécie *Lavandula stoechas* L. (alfazema) verifica-se que ocorre uma acumulação moderada nas flores e nas folhas enquanto nos caules e nas raízes a acumulação é baixa. Nas espécies *Thymus mastichina* L. (tomilho) e *Cistus ladanifer* L. (esteva), observa-se a existência de uma acumulação baixa nas flores e nas restantes componentes acumulação baixa a moderada.

A translocação de metais ($FT > 1$) é uma característica fundamental para a determinação de uma planta para a fitorremediação e /ou fitoextração e de facto estas plantas mostram ter capacidade de transportar metais pesados para níveis superiores (Lazaro et al., 2006; Usman et al., 2012). De acordo com os resultados obtidos podemos concluir que *Thymus mastichina* L. (tomilho) indicia potencial para estudos de fitorremediação em solos

contaminados de Cr e Ni, uma vez que os valores de FT são elevados (máximos de 10.7 e 7.8, respetivamente). Em relação ao Co, apesar das baixas concentrações, a *Cistus ladanifer* L. (esteva), também indicia o mesmo potencial apresentando CBA e FT elevados.

Uma vez que este estudo incide particularmente em plantas aromáticas e medicinais (PAMs) estas podem apresentar vantagem acrescida pelo seu interesse económico no uso na perfumaria, culinária, e farmacologia, entre outros.

Desenvolvimentos futuros

Para uma melhor avaliação do comportamento das espécies *Lavandula stoechas* L. (alfazema), *Thymus mastichina* L. (tomilho) e *Cistus ladanifer* L. (esteva) em solos enriquecidos em Co, Cr e Ni será necessário alargar a rede de amostragem de forma a ser possível ter um número significativo de amostras representativas das diferentes litologias.

Em termos de solos é indispensável avaliar a biodisponibilidade, a especiação e a forma dos metais pesados presentes em estudo para a melhor compreensão do comportamento destes no solos e para posteriormente se poder fazer uma avaliação mais correta da possibilidade destas plantas serem utilizadas em fitoremediação e/ou fitoextração. Com estes novos dados efetuar-se-á um novo cálculo de CAB e CBA (usando a fração biopdisponível).

A partir da do conjunto informação obtido neste estudo, desenvolver um estudo mais alargado a outros elementos já analisados, como por exemplo As, Cu, Hg, Mn e Zn uma vez que são importantes em termos de saúde humana e animal.

No sentido da continuidade deste trabalho era importante alargar o estudo a outras espécies de PAMs endémicas da região, por exemplo *Olea europaea* – oliveira e *Melissa officinalis* - cedreira, procedendo à sua amostragem na aérea de estudo. Também e porque na zona em estudo existem um número significativo de pequenas explorações agrícolas (pequenas hortas), seria interessante avaliar as concentrações em metais pesados nas espécies cultivadas, usadas correntemente na dieta alimentar das populações locais e avaliar eventuais efeitos na saúde humana.

Este trabalho preliminar é também um contributo para o estudo da viabilidade de aplicação de PAMs em estudos de fitoremediação.

Referências Bibliográficas

- Adriano DC., 2001. Trace elements in the terrestrial environment: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals, 2nd ed. New York, Springer.
- Agroconsultores e COBA, 1991. Carta dos Solos, Carta do Uso Actual da Terra e Carta da Aptidão da Terra do Nordeste de Portugal. Projecto de Desenvolvimento Rural Integrado de Trás-os-Montes. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro. Vila Real.
- Albano SM., Miguel MG., 2011. Biological activities of extracts of plants grown in Portugal. *Industrial Crops and Products* 33. 338-343p
- Alloway BJ., 1995. Heavy metals in soils. In: B. J. Alloway, 2^a edition, Blackie Academic & Professional, Glasgow, UK, 368 p.
- Apostoli P., Cornelis R., Duffus J., Hoet P., Lison D., 2006. Environmental Health Criteria, 234: Elemental Speciation in Human Health Risk Assessment. World Health Organization, Geneva, 2006.
- Aubert H., Pinta M., 1977. Trace elements in soils. Amsterdam: Elsevier Scientific, IX.
- Baker AJM., 1981. Accumulators and excluders- Strategies in the response of plants to heavy metals. *J. Plant Nutri.*, 3(1-4): 643-654p.
- Baker A.JM., Brooks RR., 1989. Terrestrial higher plants which accumulate metallic elements-a review of their distribution, ecology, and phytochemistry. *Biorecovery* 1: 81-126p.
- Barceló J, Poschenrieder C., 1997. Chromium in plants. Chromium environmental issues. Italy Franco-Angeli; 29-101p.
- Bargagli R., 1998. Trace elements in terrestrial plants: an ecophysiological approach to biomonitoring and biorecovery. Berlin: Springer.
- Barros L., Carvalho AM., Ferreira ICFR., 2011. From famine plants to tasty and fragrant spices: Three Lamiaceae of general dietary relevance in traditional cuisine of Trás-os-Montes (Portugal). *LWT - Food Science and Technology* 44. 543-548p.
- Batista MJAF., 2003. Comportamento de Elementos Químicos no Sistema Rocha-solo-sedimento-plantas na Área Mineira de Neves Corvo: Implicações Ambientais. Tese de Doutoramento em Geociências. Universidade de Aveiro. Departamento de Geociências.
- BOPV, 2005. Boletín Oficial del País Vasco N.º 32.(consultar este documento em: http://www.euskadi.net/cgi-bin_k54/ver_c?CMD=VERDOC&BASE=B03A&DOCN=000060187&CONF=/config/k54/bopv_c.cnf)
- Botelho da Costa J., 1995. Caracterização e Constituição do Solo. Fundação Calouste Gulbenkian, 5ª edição, Lisboa, 527p.
- Brooks RR., 1983. Biological methods of prospecting for minerals. New York: Wiley-Interscience. 313p.
- Cameron KS., Buchner V., Tchounwou PB., 2011. Exploring the Molecular Mechanisms of Nickel-Induced Genotoxicity and Carcinogenicity: A Literature Review. *Rev Environment Health* 26(2): 81–92p
- Cardoso JC., Bessa MT., Marado MB., 1971. Carta dos Solos do Serviço de Reconhecimento e de Ordenamento Agrário, à escala 1:1 000 000, delineada por Comissão Nacional do Ambiente.
- Cardoso JC., Bessa MT., Marado MB., 1973. Carta dos solos de Portugal na escala 1:1000000. *Agronomia Lusitana*, 33: 481-602p.
- Cardoso JC., 1974. Classificação dos solos de Portugal – nova versão. *Boletim de Solos (SROA)*, 17: 14-46p.
- Carneiro A., 1981. O crómio. Lisboa: Comissão Nacional do Ambiente.
- Carvalho LMM., 2006. Estudos de etnobotânica e Botânica Económica no Alentejo. Tese de Doutoramento em Biologia. Faculdade de Ciência e Tecnologia, Universidade de Coimbra

- Cavanagh HMA., Wilkinson JM., 2002. Biological Activities of Lavender Essential Oil. Wiley InterScience. *Phytotherapy Research* 16, 301-308p.
- CCME-Canada Council of Ministers of the Environment 2011. (updated 1999, 2001, 2011). Canadian Environmental Quality Guidelines for the protection of environmental and human health. Winnipeg.
- CCRN, 2009. Comissão de Coordenação da Região do Norte. Plano Regional de Ordenamento (PROT) para a Região do Norte. Relatório Temático Recursos Geológicos e Hidrogeológicos.
- COM 46, 2012. Report from the commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions. European Commission, Brussels. Bruxelas, 13.2.2012.
- Darnley AG., Bjorklund A., Bolviken B., Gustavsson N., Koval PV., Plant JA., Steenfel A., Tauchid M., Xie Xuejing, 1995. A Global Geochemical Database for Environmental and Resource Management. Recommendations for International Geochemical Mapping. Final Report of IGCP Project 259. UNESCO Publishing.
- DL 276/2009. Transposição da Diretiva nº86/278/CEE que estabelece os valores permitidos para a concentração de metais pesados nos solos recetores de lamas e nas lamas para a utilização na agricultura como fertilizantes, bem como as quantidades máximas que poderão ser introduzidas anualmente nos solos agrícolas.
- Emmons WH., 1917. The enrichment of ore deposits. Edição 625. Govt. print. off.
- European Soil Bureau European Commission, 2005. Soil Atlas of Europe. Office for Official Publications of the European Communities, L-2995 Luxembourg: 128p.
- FAO, 1974. Soil Map of the World. Volumes 1-10. Food and Agriculture Organization of the United Nations and UNESCO, Paris. 1:5,000,000.
- FAO, 1988. FAO/UNESCO Soils map of the world: Revised Legend. World Resources Report 60, FAO, Rome: 119p.
- Farias P., Gallastegui G., González Lodeiro L., Marquínez J., Martín Parra LM., Martínez Catalán JR., Pablo Maciá JG., Rodríguez Fernández LR., 1987. Aportaciones al conocimiento de la litoestratigrafía y estructura de Galicia Central. *Mem. Mus. Lab. Miner. Geol. Fac. Ciênc. Univ. Porto*, 1: 411-431p.
- Favas PJC., 2008. Biogeoquímica em áreas mineiras estanho-volframíticas. Tese de doutoramento: Centro de Geociências, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro.
- Fernandes ASF., 2010. Propriedades nutricionais, nutraceuticas e antioxidantes de espécies silvestres condimentares utilizadas na gastronomia tradicional de nordeste transmontano. Tese de Mestrado em Qualidade e Segurança Alimentar. Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Bragança.
- Fitz WJ., Wenzel WW., 2002. Arsenic transformations in the soil-rhizosphere-plant system: fundamentals and potential application to phytoremediation. *Journal of Biotechnology* 99: 259-278p.
- Fonseca MS., Marado MO., 1991. Carta de Solos de Portugal (escala 1/2000000); Enquadramento das Unidades Taxonómicas da Classificação do C.N.R.O.A. na legenda da FAO.
- Gilani AH., Aziz N., Khan MA., Shaheen F., Jabeen Q., Siddiqui BS., Herzig JW., 2000. Ethnopharmacological evaluation of the anticonvulsant, sedative and antispasmodic activities of *Lavandula stoechas* L.. *Journal of Ethnopharmacology* 71: 161-167p.
- Gomes C., Silva, E., 1997. Impacte ambiental de minerais e ambientes geológicos na saúde humana. A saúde dos portugueses, Direcção-Geral de saúde, Lisboa.
- Horwath AB., Grayer RJ., Keith-Lucas DM., Simmonds MSJ., 2008. Chemical characterization of wild populations of *Thymus* from different climatic regions in southeast Spain. *Biochemical Systematics and Ecology* 36. 117-133p.

- Huang JW., Chen J., Berti WR., Cunningham SD., 1997. Phytoremediation of lead-contaminated soils: role of synthetic chelates in lead phytoextraction. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 800-805p.
- Iglésias M., Ribeiro M., Ribeiro A., 1983. La interpretación aloctonista de la estructura del noroeste peninsular. In: Comba, J.A. (coord.) – Libro Jubilar de J.M. Rios, tomo I, Instituto Geológico y Minero de España, Madrid: 459-467p.
- Inácio Ferreira MMS., 2004. Dados geoquímicos de base dos solos de Portugal Continental, utilizando amostragem de baixa densidade. Tese de doutoramento: Geociências, Universidade de Aveiro.
- Inácio MMS., Pereira V., Pinto MS., 2008. The Soil Geo-chemical Atlas of Portugal: overview and applications. *Journal of Geochemical Exploration* 98(1-2): 22-33pp.
- IUSS Working Group WRB, 2006. World reference base for soil resources 2006.
- Julivert M., Fontboté JM., Ribeiro A., Conde LEN., 1974. Memória explicativa do Mapa Tectónico de la Península Ibérica y Baleares, escala 1:1.000.000. *Inst. Geol. y Min. España*: 113p.
- Kabata-Pendias A., 2001. Trace Elements in Soils and Plants (3rd ed.), CRC Press, Boca Raton, FL: 413p.
- Kim JH., Gibb HJ., Howe PD., 2006. Cobalt and inorganic cobalt compounds. Geneva: World Health Organization.
- Lázaro DJ., Kidd PS., Martínez CM., 2006. A phytogeochemical study of the Trás-os-Montes region (NE Portugal): Possible species for plant-based soil remediation Technologies: Elsevier, *Science of the Total Environment* 354: 265-277p.
- Lotze F., 1945. Zur Gliederung der Varisziden der Iberischen Meseta. *Geotek. Forch* 6: 78-92p.
- Ma LQ., Komar KM., Tu C., Zhang W., Cai Y., Kennelley ED., 2001. A fern that hyperaccumulates arsenic. *Nature* 409: 579p.
- Malayeri BE., Chehregani A., Yousefi N., Lorestani B., 2008. Identification of the hyper accumulator plants in copper and iron mine in Iran. *Pakistan Journal of Biological Sciences* 11 (3): 490-492p.
- Markert B., 1994. Plants as biomonitores- Potential advantages and problems, pp 601-613. In: Pais, B & Jones, J.B. Jr. 2000. Trace elements. St Lucie Press, Delray Beach, FL.
- Markert B., Friese K., 2000. Trace elements: their distribution and effects in the environment. Amsterdam: Elsevier.
- Martins A., Lourenço J., 2012. Carta dos Solos e Carta da Aptidão da Terra do Nordeste de Portugal. Síntese da informação contida na memória descritiva (in: Agroconsultores e COBA. 1991) Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro. Vila Real: 35p.
- Oliveira IP, Oliveira LC, 2011. Metais pesados. *Revista Eletrónica. Faculdade de Iporá*. Vol. 1., Nº01.
- Oliveira MR., 2007. Investigação da Contaminação por Metais Pesados da Água e do Sedimento de Corrente nas margens do Rio São Francisco e tributários, a jusante da Represa da Cemig, no município de Três Marias, Minas Gerais. Dissertação de doutoramento. Instituto de Geociências. Universidade Federal de Minas Gerais.
- Organização Mundial de Saúde – OMS, 1998. Elementos traço na nutrição e saúde humana. Genebra.
- Pais I., Jones JB. Jr, 2000. Trace elements in soils and plants. St Lucie Press, Delray Beach: 223p.
- Reeves RD, Brooks RR, Dudley TR, 1983. Uptake of nickel by species of *Alyssum*, *Bornmuellera* and other genera of old world tribus *Alysseae*. *Taxon*; 32: 92–184p.
- Reis AP., Patinha C., Ferreira da Silva E., Sousa A., Figueira R., Sérgio C., Novais V., 2010. Assessment of human exposure to environmental heavy metals in soils and bryophytes of the central region of Portugal. *International Journal of Environmental Health Research*. Vol. 20, n. 2: 87-113p.

- Ribeiro AAR., 1974. Contribution à l'étude tectonique de Trás-os-Montes Oriental. Memória Serviços Geológicos de Portugal, 24: 168p.
- Rose AW., Hawkes EH., Webb JS., 1979. Geochemistry in mineral exploration. Academic Press, London: 657p.
- Salminen R., Batista MJ., Bidovec M., Demetriades A., De Vivo B., De Vos W., Duris M., Gilucis A., Gregorauskiene V., Halamic J., Heitzmann P., Lima A., Jordan G., Klaver G., Klein P., Lis J., Locutura J., Marsina K., Mazreku A., O'Connor P.J., Olsson S.Å., Ottesen R.-T., Petersell V., Plant J.A., Reeder S., Salpeteur I., Sandström H., Siewers U.25, Steenfelt A. & Tarvainen T. 2005. Geochemical Atlas of Europe. Part 1: Background information, methodology and maps. Geological Survey of Finland. (<http://www.gtk.fi/publ/foregsatlas> - Accessed: 20 Junho 2012)
- Santos TM., 1995. Química de coordenação de crómio relacionada com os efeitos biológicos de compostos de Cr (III) e de Cr (VI). Tese de doutoramento: Química, Departamento de Química da Universidade Aveiro.
- Santos JFHP., 1998. Geoquímica de litologias básicas e ultrabásicas da unidade de alóctone superior do maciço de Bragança. Tese de doutoramento: Geologia, Universidade de Aveiro.
- Santos ES., Abreu MM., Nabais C., Magalhães MCF., 2012. Trace element distribution in soils developed on gossan mine wastes and *Cistus ladanifer* L. tolerance and bioaccumulation. Journal of Geochemical Exploration (www.elsevier.com/locate/jgeoexp)
- Scarpelli W., 2003. Introdução à Geologia Médica. I FENAFEG (Feira Nacional de Forcenadores e Empresas de Geologia). Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.
- Selinus O., 2005. Essentials of medical geology: Impacts of the natural environment on public health. Amsterdam, Elsevier.
- Shanker AK., Cervantes C., Loza-Tavera H.; Avudainayagam S., 2005. Chromium toxicity in plants. Environment International 31: 739-753p.
- Stein AJ., 2010. Global impacts of human mineral malnutrition. Plant Soil 335: 133-154p.
- Teixeira C., 1981. Geologia de Portugal. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa
- Teixeira C., Gonçalves F., 1980. Introdução à Geologia de Portugal. Introdução à Geologia de Portugal. Instituto Nacional de Investigação Científica. Lisboa. IV: 475p.
- Usman ARA., Lee SS., Awad YM., Lim KJ., Yang JE., Ok YS., 2012. Soil pollution assessment and identification of hyperaccumulating plants in chromated copper arsenate (CCA) contaminated sites, Korea. Journal Chemosphere 87: 872-878p.
- Vila Boa H., Coelho MT., Amaro C., Castanheira I., Delgado F., Jacinto P., Oliveira MR., Caldeira R., 2007. Inventariação e Propagação de *Thymus mastichina* na Beira Interior. Congresso Nacional de Plantas Aromáticas e Medicinais (<http://hdl.handle.net/10400.11/725>).
- VROM, 2009. Circular on target values and intervention values for soil remediation: DBO/1999226863, Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment Directorate-General For Environmental Protection, Department of Soil Protection.
- Vyawahare NS., Khandelwal AR., Batra VR., Nikam AP., 2007. Herbal Anticonvulsants. Journal of Herbal Medicine and Toxicology 1(1): 9-14p.
- WHO, 1991. World Health Organization. Nickel. Geneva.
- World Health Organization Geneva, International Programme on Chemical Safety – IPCS. Environmental Health. Published under the Joint Sponsorship. United Environmental. Programme the International Labour Organization and the world Health Organization.
- Zayed A., Gowthaman S., Terry N., 1998. Phytoaccumulation of trace elements by wetland plants. Journal Environment Quality, 27: 715-721p.

The Journal of Biological Chemistry - <http://www.jbc.org/>
http://bio-geo-caga.blogspot.pt/2010_06_01_archive.html
http://dc95.4shared.com/doc/zeLk_wmV/preview.html
<http://www.dgeg.org>
<http://portal.icnb.pt/ICNPportal/vPT2007-AP/Montesinho/O+Parque/Valores+Naturais/Geologia+hidrologia+e+clima/>
http://web.lettras.up.pt/asaraujo/geofis/estrut_PI.JPG
<http://www.iambiente.pt/atlas/est/index.jsp>
http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422002000400012
http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1676-24442005000500007
<http://www.biobrassica.pt/document/attachment/2/tomilho-bela-luz.pdf>
<http://www.pfaf.org/user/Plant.aspx?LatinName=Thymus+mastichina>
<http://www.flora-on.pt/index.php?q=thymus+masticina>
<http://FLresdoareal.blogspot.pt/2011/06/cistus-ladanifer-l-syncistus-ladanifer.html>
<http://naturdata.com/Cistus-ladanifer-18367.htm>
<http://www.cistuspage.org.uk/Cistus%20ladanifer.htm>
<http://www.ars-grin.gov/cgi-bin/npgs/html/taxon.pl?10639>
<http://www.biobrassica.pt/document/attachment/2/tomilho-bela-luz.pdf>
<http://www.pfaf.org/user/Plant.aspx?LatinName=Thymus+mastichina>
<http://www.FLra-on.pt/index.php?q=Thymus+mastichina>
<http://FLresdoareal.blogspot.pt/2011/06/cistus-ladanifer-l-syncistus-ladanifer.html>
<http://naturdata.com/Cistus-ladanifer-18367.htm>
<http://www.cistuspage.org.uk/Cistus%20ladanifer.htm>
<http://www.ars-grin.gov/cgi-bin/npgs/html/taxon.pl?10639>
<http://biorui.no.sapo.pt/abiadas.htm>
<http://www.FLra-on.pt/index.php?q=Lavandula+stoechas>
<http://www.uicnmed.org/nabp/database/HTM/PDF/p134.pdf>
<http://webmineral.com>
<http://www.mindat.org>
<http://geoportal.lneg.pt/geoportal/mapas/index.html>
<http://www.elsevier.com>
<http://www.dempseys.org.uk/creteflora.htm>

Anexos

Anexo I – Pesos obtidos no tratamento das amostras.

Amostras/Espécies		Estufa	Flor	Folha	Caule	Raiz	Total	Perdido estufa	%Perdido na estufa
1	NVP-1 ES	Antes	3,3	44,6	41,6	11,9	101,4	13,2	13,02
		Depois	2,2	41,5	33,9	10,6	88,2		
	NVP-1 AL	Antes	14,1	33,8	30,1	14,0	92	18,6	20,22
		Depois	8,0	24,5	27,9	13,0	73,4		
2	NVP-2 ES	Antes	4,3	66,0	46,8	9,4	126,5	29,9	23,64
		Depois	2,3	51,0	34,7	8,6	96,6		
	NVP-2 AL	Antes	16,9	23,6	45,5	16,0	102	15,9	15,59
		Depois	9,4	20,0	41,7	15,0	86,1		
	NVP-2 TO	Antes	9,1	18,4	66,5	11,5	105,5	8,9	8,44
		Depois	8,1	17,0	60,9	10,6	96,6		
4	NVP-4 ES	Antes	2,3	51,6	67,6	13,5	135	25,9	19,19
		Depois	1,0	44,5	51,9	11,7	109,1		
	NVP-4 AL	Antes	4,7	11,4	18,3	5,3	39,7	3,4	8,56
		Depois	4,0	11,0	16,4	4,9	36,3		
	NVP-4 TO	Antes	1,7	6,8	19,3	14,8	42,6	3,7	8,69
		Depois	1,6	4,9	18,4	14,0	38,9		
5	NVP-5 ES	Antes	21,3	70,5	162,6	37,7	292,1	34	11,64
		Depois	15,7	67,3	142,2	32,9	258,1		
	NVP-5 AL	Antes	20,0	37,2	80,5	51,3	189	12,8	6,77
		Depois	17,5	35,5	74,2	49,0	176,2		
6	NVP-6 ES	Antes	0,9	72,2	198,1	83,6	354,8	27,2	7,67
		Depois	0,8	69,9	181,0	75,9	327,6		
	NVP-6 AL	Antes	17,7	29,5	76,9	6,0	130,1	5,2	4,00
		Depois	16,7	29,1	73,6	5,5	124,9		
	NVP-6 TO	Antes	9,6	13,7	181,8	83,6	288,7	18,1	6,27
		Depois	8,8	12,6	171,1	78,1	270,6		
8	NVP-8 AL	Antes	16,9	33,5	89,7	23,3	163,4	7,7	4,71
		Depois	16,2	32,6	84,7	22,2	155,7		
	NVP-8 TO	Antes	3,4	4,3	25,0	1,6	34,3	1,2	3,50
		Depois	3,3	4,3	24,0	1,5	33,1		
9	NVP-9 ES	Antes	24,0	123,4	158,6	82,6	388,6	62,9	16,19
		Depois	17,5	90,8	141,3	76,1	325,7		
	NVP-9 AL	Antes	8,9	28,9	48,2	18,1	104,1	3,8	3,65
		Depois	8,4	28,4	46,1	17,4	100,3		
	NVP-9 TO	Antes	0,8	4,5	19,8	7,3	32,4	1,2	3,70
		Depois	0,8	4,4	19,1	6,9	31,2		
10	NVP-10 ES	Antes	14,9	100,3	151,9	151,5	418,6	18	4,30
		Depois	14,1	97,2	144,8	144,5	400,6		
	NVP-10 AL	Antes	1,9	7,7	19,9	5,4	34,9	1,8	5,16
		Depois	1,7	7,3	19,0	5,1	33,1		
11	NVP-11 ES	Antes	5,1	37,1	34,5	19,2	95,9	15,9	16,58
		Depois	2,9	31,7	28,3	17,1	80		
	NVP-11 AL	Antes	29,3	75,5	151,6	35,0	291,4	79,8	27,39
		Depois	18,8	49,4	110,3	33,1	211,6		
	NVP-11 TO	Antes	3,0	16,2	70,0	11,7	100,9	9,6	9,51
		Depois	3,0	12,7	64,8	10,7	91,3		
12	NVP-12 ES	Antes	3,5	74,1	89,0	32,2	198,8	9,3	4,68
		Depois	3,3	71,1	84,3	30,8	189,5		
	NVP-12 AL	Antes	28,6	38,8	130,1	39,7	237,2	21,3	8,98
		Depois	25,2	35,8	118,2	36,7	215,9		
	NVP-12 TO	Antes	3,0	14,3	94,1	29,2	140,6	5,7	4,05
		Depois	3,0	13,7	90,2	28,0	134,9		

Anexo I – Pesos obtidos no tratamento das amostras (continuação).

Amostras/Espécies		Estufa	Flor	Folha	Caule	Raiz	Total	Perdido estufa	%Perdido na estufa
14	NVP-14 ES	Antes	-	61,4	86,9	62,9	211,2	10,1	4,78
		Depois	-	59,0	82,2	59,9	201,1		
	NVP-14 AL	Antes	12,7	23,0	75,3	25,5	136,5	5,9	4,32
		Depois	12,2	22,5	71,9	24,0	130,6		
	NVP-14 TO	Antes	6,1	14,7	62,7	12,7	96,2	4	4,16
		Depois	5,8	14,2	60,1	12,1	92,2		
15	NVP-15 AL	Antes	14,7	21,2	135,6	147,9	319,4	24,4	7,64
		Depois	14,2	20,3	125,1	135,4	295		
	NVP-15 TO	Antes	2,1	66,6	78,1	41,7	188,5	43,0	22,9
		Depois	2,0	31,8	72,7	39,0	145,4		
16	NVP-16 ES	Antes	1,0	35,1	67,2	39,2	142,5	8,3	5,82
		Depois	1,0	33,9	62,3	37,0	134,2		
	NVP-16 AL	Antes	3,3	11,1	30,0	13,9	58,3	2,7	4,63
		Depois	3,3	11,1	28,1	13,1	55,6		
17	NVP-17 ES	Antes	3,9	40,5	138,2	14,3	196,9	7,7	3,91
		Depois	3,7	39,4	132,5	13,6	189,2		
	NVP-17 AL	Antes	1,6	21,3	59,4	28,0	110,3	4,8	4,35
		Depois	1,6	20,5	56,9	26,5	105,5		
	NVP-17 TO	Antes	0,4	6,7	33,0	11,2	51,3	2,1	4,09
		Depois	0,3	6,7	31,5	10,7	49,2		

Anexo II – Solos - análises de duplicados, amostras de referência e brancos para controle de qualidade.

		Ag	Al	As	Au	B	Ba	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu
		PPM	%	PPM	PPB	PPM	PPM	PPM	%	PPM	PPM	PPM	PPM
Amostras	LD	0.1	0.01	0.5	0.5	20	1	0.1	0.01	0.1	0.1	1	0.1
NVS-15	AM	0.1	2.86	12.3	4.9	<20	33	0.1	0.58	0.3	35.3	37	308.0
NVS-15	DP	0.1	2.94	11.8	5.0	<20	33	0.2	0.59	0.3	34.4	39	301.6
Amostras de referência													
STD DS8	REF	1.9	0.91	27.2	141.1	<20	294	6.7	0.66	2.5	7.9	114	123.8
STD OREAS45CA	REF	0.3	3.23	4.0	38.8	<20	158	0.2	0.39	0.1	81.2	623	445.2
BLK	BR	<0.1	<0.01	<0.5	<0.5	<20	<1	<0.1	<0.01	<0.1	<0.1	<1	<0.1

		Fe	Ga	Hg	K	La	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb
		%	PPM	PPM	%	PPM	%	PPM	PPM	%	PPM	%	PPM
Amostras	LD	0.01	1	0.01	0.01	1	0.01	1	0.1	0.001	0.1	0.001	0.1
NVS-15	AM	3.41	7	0.04	0.04	4	0.59	975	0.2	0.035	37.8	0.076	6.0
NVS-15	DP	3.46	7	0.04	0.04	4	0.59	935	0.2	0.038	38.7	0.075	6.0
Amostras de referência													
STD DS8	REF	2.53	5	0.19	0.43	13	0.61	620	14.1	0.088	39.4	0.080	127.2
STD OREAS45CA	REF	15.37	18	0.02	0.06	15	0.12	868	1.0	0.010	220.9	0.034	21.2
BLK	BR	<0.01	<1	<0.01	<0.01	<1	<0.01	<1	<0.1	<0.00 1	<0.1	<0.00 1	<0.1

		S	Sb	Sc	Se	Sr	Te	Th	Ti	Tl	V	W	Zn
		%	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	%	PPM	PPM	PPM	PPM
Amostras	LD	0.05	0.1	0.1	0.5	1	0.2	0.1	0.001	0.1	2	0.1	1
NVS-15	AM	<0.05	0.2	8.6	<0.5	25	<0.2	0.7	0.204	<0.1	117	<0.1	52
NVS-15	DP	<0.05	0.2	9.0	<0.5	26	<0.2	0.7	0.204	<0.1	116	<0.1	52
Amostras de referência													
STD DS8	REF	0.22	5.2	2.0	6.1	69	5.3	7.0	0.106	5.7	43	3.3	326
STD OREAS45CA	REF	<0.05	0.1	32.6	0.5	14	<0.2	7.2	0.118	<0.1	196	<0.1	55
BLK	BR	<0.05	<0.1	<0.1	<0.5	<1	<0.2	<0.1	<0.00 1	<0.1	<2	<0.1	<1

AM – Amostra; DP – Duplicado da amostra analisada; REF – Amostra de referência; BR – Branco analítico; LD – Limite de detecção

Anexo III – Plantas - análises de duplicados, amostras de referência e brancos para controle de qualidade.

		Ag	Al	As	Au	B	Ba	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu
		PPB	%	PPM	PPB	PPM	PPM	PPM	%	PPM	PPM	PPM	PPM
Amostras	LD	2	0.01	0.1	0.2	1	0.1	0.02	0.01	0.01	0.01	0.1	0.01
NVC-18 R	AM	13	0.03	0.3	0.5	5	18.3	<0.02	0.22	0.69	0.32	5.7	3.34
NVC-18 R	DP	11	0.03	0.4	<0.2	5	18.4	<0.02	0.22	0.65	0.32	5.5	3.27
NVP-4 AL-R	AM	5	0.02	0.1	<0.2	8	40.3	<0.02	0.50	0.09	0.33	2.8	11.39
NVP-4 AL-R	DP	5	0.02	<0.1	<0.2	8	39.5	<0.02	0.49	0.06	0.37	2.3	11.08
NVP-17 TO-F2	AM	11	0.15	1.4	2.8	15	67.0	0.04	0.72	0.25	2.54	17.4	15.53
NVP-17 TO-F2	DP	10	0.16	1.7	1.5	16	68.8	0.05	0.77	0.23	2.87	18.2	16.09
NVP-2 TO-F1	AM	3	0.05	0.3	0.5	9	7.0	<0.02	0.86	0.04	1.04	12.1	11.11
NVP-2 TO-F1	DP	5	0.06	0.3	<0.2	9	6.9	<0.02	0.79	0.04	0.97	12.3	11.07
NVP-15 AL-C	AM	6	0.04	<0.1	0.8	7	10.9	<0.02	0.34	0.51	0.44	3.8	10.23
NVP-15 AL-C	DP	6	0.04	<0.1	<0.2	7	10.5	<0.02	0.33	0.57	0.55	3.6	10.49
Amostras de referência													
STD V14	REF	18	0.14	10.8	4.3	9	1.4	0.08	0.63	0.20	0.78	1.0	4.92
STD V14	REF	19	0.14	10.2	6.9	9	1.3	0.09	0.56	0.17	0.84	1.1	4.71
STD V14	REF	16	0.14	10.6	7.2	11	1.7	0.08	0.60	0.21	0.78	1.5	4.99
STD V14	REF	18	0.13	9.6	7.2	8	1.2	0.08	0.53	0.19	0.76	1.5	4.58
STD V14	REF	20	0.13	9.8	4.9	10	1.1	0.09	0.57	0.19	0.77	1.1	4.43
STD V16	REF	26	0.04	1.3	0.4	4	2.0	<0.02	0.30	0.09	1.11	353.1	7.12
STD V16	REF	27	0.05	1.7	0.2	5	2.5	<0.02	0.30	0.06	1.06	297.5	5.99
STD V16	REF	23	0.05	1.5	2.0	5	2.3	<0.02	0.31	0.08	1.38	405.8	7.07
STD V16	REF	23	0.04	1.4	<0.2	3	1.8	<0.02	0.26	0.06	0.98	294.6	5.75
STD V16	REF	26	0.05	1.4	<0.2	4	2.0	<0.02	0.27	0.11	1.15	334.8	6.19
FLOUR	BR	<2	<0.01	<0.1	<0.2	<1	3.0	<0.02	0.03	0.03	<0.01	0.8	3.44
FLOUR	BR	<2	<0.01	<0.1	<0.2	<1	3.0	0.02	0.03	0.02	0.03	1.4	3.42
FLOUR	BR	<2	<0.01	<0.1	1.0	<1	2.8	0.03	0.03	0.04	0.02	1.4	3.47
FLOUR	BR	<2	<0.01	<0.1	<0.2	<1	2.6	0.03	0.02	0.02	0.02	1.5	3.19
FLOUR	BR	<2	<0.01	<0.1	<0.2	<1	2.9	0.03	0.03	0.02	<0.01	1.6	3.58
BLK	BR	<2	<0.01	<0.1	<0.2	<1	<0.1	<0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.1	<0.01
BLK	BR	<2	<0.01	<0.1	<0.2	<1	<0.1	<0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.1	<0.01
BLK	BR	<2	<0.01	<0.1	<0.2	<1	<0.1	<0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.1	<0.01
BLK	BR	<2	<0.01	<0.1	<0.2	<1	<0.1	<0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.1	<0.01
BLK	BR	<2	<0.01	<0.1	<0.2	<1	<0.1	<0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.1	<0.01

AM – Amostra; DP – Duplicado da amostra analisada; REF – Amostra de referência; BR – Branco analítico; LD – Limite de detecção

Anexo III – Plantas - análises de duplicados, amostras de referência e brancos para controle de qualidade (continuação).

		Fe	Ga	Hg	K	La	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P
		%	PPM	PPB	%	PPM	%	PPM	PPM	%	PPM	%
Amostras	LD	0.001	0.1	1	0.01	0.01	0.001	1	0.01	0.001	0.1	0.001
NVC-18 R	AM	0.032	<0.1	4	1.02	0.33	0.151	20	1.07	0.004	1.8	0.381
NVC-18 R	DP	0.035	<0.1	3	1.00	0.34	0.154	21	1.17	0.004	1.5	0.384
NVP-4 AL-R	AM	0.031	<0.1	3	1.60	0.68	0.160	108	0.04	0.009	1.6	0.102
NVP-4 AL-R	DP	0.028	<0.1	2	1.56	0.65	0.156	103	0.06	0.008	1.4	0.103
NVP-17 TO-F2	AM	0.268	0.5	66	1.27	3.53	0.272	495	0.24	0.011	10.5	0.137
NVP-17 TO-F2	DP	0.312	0.5	60	1.27	3.72	0.278	531	0.28	0.011	11.2	0.137
NVP-2 TO-F1	AM	0.086	0.2	9	1.53	0.19	0.481	190	0.06	0.006	16.0	0.238
NVP-2 TO-F1	DP	0.084	0.2	9	1.43	0.19	0.461	179	0.07	0.006	15.5	0.233
NVP-15 AL-C	AM	0.037	0.1	11	0.80	0.13	0.133	65	0.02	0.007	1.2	0.057
NVP-15 AL-C	DP	0.038	0.1	8	0.75	0.12	0.131	65	0.02	0.006	1.2	0.058
Amostras de referência												
STD V14	REF	0.016	0.2	47	0.47	0.03	0.079	2086	0.06	<0.001	1.4	0.083
STD V14	REF	0.016	<0.1	38	0.45	0.04	0.076	1964	0.05	<0.001	1.3	0.078
STD V14	REF	0.015	0.1	49	0.46	0.03	0.079	2000	0.08	<0.001	1.4	0.080
STD V14	REF	0.015	0.1	43	0.44	0.03	0.071	1998	0.05	<0.001	1.2	0.078
STD V14	REF	0.014	0.1	44	0.45	0.03	0.074	1894	0.07	<0.001	0.8	0.078
STD V16	REF	0.419	0.2	38	0.21	0.05	0.055	711	1.67	0.002	8.1	0.044
STD V16	REF	0.359	0.1	35	0.23	0.04	0.054	685	1.45	0.002	5.7	0.043
STD V16	REF	0.486	0.1	38	0.23	0.05	0.054	716	2.04	0.002	8.3	0.045
STD V16	REF	0.370	0.2	45	0.20	0.05	0.048	645	1.48	0.001	7.1	0.042
STD V16	REF	0.400	0.1	48	0.20	0.04	0.050	641	1.51	0.001	7.0	0.043
FLOUR	BR	0.004	<0.1	<1	0.29	<0.01	0.129	31	0.58	<0.001	<0.1	0.337
FLOUR	BR	0.004	<0.1	<1	0.28	<0.01	0.123	31	0.56	<0.001	<0.1	0.320
FLOUR	BR	0.004	<0.1	3	0.30	<0.01	0.132	32	0.58	0.001	0.1	0.328
FLOUR	BR	0.004	<0.1	<1	0.27	<0.01	0.117	30	0.54	<0.001	0.2	0.299
FLOUR	BR	0.004	<0.1	<1	0.32	<0.01	0.142	33	0.61	<0.001	<0.1	0.355
BLK	BR	<0.001	<0.1	<1	<0.01	<0.01	<0.001	<1	<0.01	<0.001	<0.1	<0.001
BLK	BR	<0.001	<0.1	<1	<0.01	<0.01	<0.001	<1	<0.01	<0.001	<0.1	<0.001
BLK	BR	<0.001	<0.1	<1	<0.01	<0.01	<0.001	<1	<0.01	<0.001	<0.1	<0.001
BLK	BR	<0.001	<0.1	<1	<0.01	<0.01	<0.001	<1	<0.01	<0.001	<0.1	<0.001
BLK	BR	<0.001	<0.1	<1	<0.01	<0.01	<0.001	<1	<0.01	<0.001	<0.1	<0.001

AM – Amostra; DP – Duplicado da amostra analisada; REF – Amostra de referência; BR – Branco analítico; LD – Limite de detecção

Anexo III – Plantas - análises de duplicados, amostras de referência e brancos para controle de qualidade (continuação).

		Pb	S	Sb	Sc	Se	Sr	Te	Th	Ti	Tl	U
		PPM	%	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM
Amostras	LD	0.01	0.01	0.02	0.1	0.1	0.5	0.02	0.01	1	0.02	0.01
NVC-18 R	AM	1.39	0.22	0.05	0.3	<0.1	15.1	0.03	0.05	21	<0.02	0.03
NVC-18 R	DP	1.49	0.24	0.04	0.2	0.1	15.4	0.04	0.05	21	<0.02	0.03
NVP-4 AL-R	AM	0.32	0.15	<0.02	0.2	<0.1	32.9	<0.02	0.01	24	<0.02	<0.01
NVP-4 AL-R	DP	0.29	0.19	0.02	0.3	0.1	33.7	<0.02	<0.01	24	<0.02	<0.01
NVP-17 TO-F2	AM	1.72	0.20	0.13	0.2	0.1	62.8	0.07	0.29	19	<0.02	0.08
NVP-17 TO-F2	DP	1.78	0.18	0.13	0.4	<0.1	64.4	<0.02	0.33	19	<0.02	0.08
NVP-2 TO-F1	AM	0.40	0.21	0.06	0.3	0.1	8.6	<0.02	<0.01	46	0.18	0.03
NVP-2 TO-F1	DP	0.41	0.19	0.05	0.1	0.2	8.3	<0.02	<0.01	44	0.17	0.06
NVP-15 AL-C	AM	0.19	0.07	0.02	0.3	0.2	22.9	<0.02	0.02	30	<0.02	<0.01
NVP-15 AL-C	DP	0.29	0.07	0.02	0.4	0.2	23.4	<0.02	0.01	31	<0.02	<0.01
Amostras de referência												
STD V14	REF	0.81	0.09	0.06	0.2	<0.1	6.2	<0.02	<0.01	7	0.04	<0.01
STD V14	REF	0.78	0.08	0.05	0.2	<0.1	6.3	<0.02	<0.01	7	0.04	<0.01
STD V14	REF	0.83	0.07	0.05	0.2	0.2	6.1	0.06	<0.01	8	0.03	<0.01
STD V14	REF	0.91	0.07	0.07	0.1	0.1	5.3	0.02	<0.01	7	0.03	<0.01
STD V14	REF	0.71	0.09	0.04	0.3	0.1	6.0	<0.02	<0.01	7	0.03	<0.01
STD V16	REF	3.09	0.06	0.08	0.2	0.2	10.8	0.02	<0.01	11	<0.02	<0.01
STD V16	REF	2.91	0.06	0.06	0.2	<0.1	11.0	<0.02	<0.01	12	<0.02	<0.01
STD V16	REF	3.02	0.05	0.09	0.4	0.3	10.7	<0.02	<0.01	13	<0.02	<0.01
STD V16	REF	2.95	0.02	0.06	0.3	0.2	9.3	0.02	<0.01	11	<0.02	<0.01
STD V16	REF	2.61	0.07	0.07	0.4	0.3	10.1	<0.02	<0.01	12	<0.02	<0.01
FLOUR	BR	0.03	0.19	<0.02	0.3	0.8	1.0	0.03	<0.01	15	<0.02	<0.01
FLOUR	BR	0.11	0.20	<0.02	0.4	0.6	1.0	<0.02	<0.01	15	<0.02	<0.01
FLOUR	BR	0.09	0.20	<0.02	0.3	0.8	1.1	<0.02	<0.01	16	<0.02	<0.01
FLOUR	BR	0.11	0.20	<0.02	0.3	0.8	0.9	<0.02	<0.01	16	<0.02	<0.01
FLOUR	BR	0.07	0.24	<0.02	0.4	0.8	1.1	<0.02	<0.01	16	<0.02	<0.01
BLK	BR	<0.01	<0.01	<0.02	<0.1	<0.1	<0.5	<0.02	<0.01	<1	<0.02	<0.01
BLK	BR	<0.01	<0.01	<0.02	<0.1	<0.1	<0.5	<0.02	<0.01	<1	<0.02	<0.01
BLK	BR	<0.01	<0.01	<0.02	<0.1	<0.1	<0.5	<0.02	<0.01	<1	<0.02	<0.01
BLK	BR	<0.01	<0.01	<0.02	<0.1	<0.1	<0.5	<0.02	<0.01	<1	<0.02	<0.01
BLK	BR	<0.01	<0.01	<0.02	<0.1	<0.1	<0.5	<0.02	<0.01	<1	<0.02	<0.01

AM – Amostra; DP – Duplicado da amostra analisada; REF – Amostra de referência; BR – Branco analítico; LD – Limite de detecção

Anexo III – Plantas - análises de duplicados, amostras de referência e brancos para controle de qualidade (continuação).

		V	W	Zn
		PPM	PPM	PPM
Amostras	LD	2	0.1	0.1
NVC-18 R	AM	<2	0.1	42.5
NVC-18 R	DP	<2	0.1	43.6
NVP-4 AL-R	AM	<2	<0.1	60.0
NVP-4 AL-R	DP	<2	<0.1	55.0
NVP-17 TO-F2	AM	4	0.1	77.7
NVP-17 TO-F2	DP	4	0.1	84.0
NVP-2 TO-F1	AM	4	<0.1	44.9
NVP-2 TO-F1	DP	3	<0.1	45.3
NVP-15 AL-C	AM	2	<0.1	28.8
NVP-15 AL-C	DP	2	<0.1	29.8
Amostras de referência				
STD V14	REF	<2	<0.1	14.9
STD V14	REF	<2	<0.1	15.1
STD V14	REF	<2	<0.1	15.0
STD V14	REF	<2	<0.1	14.1
STD V14	REF	<2	<0.1	14.4
STD V16	REF	<2	<0.1	41.1
STD V16	REF	<2	<0.1	39.9
STD V16	REF	2	<0.1	40.8
STD V16	REF	2	<0.1	35.8
STD V16	REF	<2	<0.1	36.6
FLOUR	BR	<2	<0.1	28.3
FLOUR	BR	<2	<0.1	23.2
FLOUR	BR	<2	<0.1	26.7
FLOUR	BR	<2	<0.1	25.1
FLOUR	BR	<2	<0.1	24.5
BLK	BR	<2	<0.1	<0.1
BLK	BR	<2	<0.1	<0.1
BLK	BR	<2	<0.1	<0.1
BLK	BR	<2	<0.1	<0.1
BLK	BR	<2	<0.1	<0.1

AM – Amostra; DP – Duplicado da amostra analisada; REF – Amostra de referência; BR – Branco analítico; LD – Limite de detecção

Anexo IV – Equação das retas obtidas nas projecções das concentrações dos elementos no solo versus concentrações nas plantas totais.

Co	Equação	R ²
Alfazema	$\ln(Y) = 0.02340103141 * X - 0.6969643519$	0.850967
Tomilho	$\ln(Y) = 0.01355846806 * X - 0.2073879043$	0.41137
Esteva	$\ln(Y) = 0.01206845554 * X - 0.2173458467$	0.830471

Cr	Equação	R ²
Alfazema	$\ln(Y) = 0.004436523565 * X + 1.926761408$	0.643566
Tomilho	$Y = 0.03505145097 * X + 6.871128129$	0.506374
Esteva	$\ln(Y) = 0.003087017124 * X + 1.620078943$	0.702547

Ni	Equação	R ²
Alfazema	$\ln(Y) = 0.003944866587 * X + 1.186570693$	0.908597
Tomilho	$\ln(Y) = 0.003849461461 * X + 1.162600005$	0.838973
Esteva	$\ln(Y) = 0.003304704048 * X + 1.212947896$	0.886399

Al	Equação	R ²
Alfazema	$\ln(Y) = 0.370937591 * X - 3.345233587$	0.282189
Tomilho	$\ln(Y) = 0.4374308133 * X - 3.637590486$	0.336615
Esteva	$\ln(Y) = 0.4548286385 * X - 4.119552399$	0.59019

Fe	Equação	R ²
Alfazema	$\ln(Y) = 0.2099324113 * X - 3.021947484$	0.53184
Tomilho	$\ln(Y) = 0.1429760922 * X - 2.832811538$	0.259219
Esteva	$\ln(Y) = 0.2050365887 * X - 3.661734837$	0.700102

Mg	Equação	R ²
Alfazema	$\ln(Y) = 0.2876889794 * X - 1.72492635$	0.58896
Tomilho	$\ln(Y) = 0.4456452503 * X - 2.180837991$	0.796298
Esteva	$\ln(Y) = 0.4125453434 * X - 2.23206774$	0.872354

Anexo V – Equação das retas obtidas nas projecções das concentrações dos elementos no solo versus concentrações nas componentes das plantas.

Co		Equação	R ²
Alfazema	Flor	$\ln(Y) = 0.01812046944 * X - 0.5180772959$	0.636724
	Folha	$\ln(Y) = 0.01497977702 * X - 0.1079507474$	0.539709
	Caule	$\ln(Y) = 0.03239277081 * X - 2.019126289$	0.945188
	Raiz	$\ln(Y) = 0.02202755673 * X - 0.2126339305$	0.66671
Tomilho	Flor	$\ln(Y) = 0.01436974799 * X - 0.3040350988$	0.440536
	Folha	$\ln(Y) = 0.01409230232 * X + 0.3270615261$	0.308908
	Caule	$\ln(Y) = 0.01578321007 * X - 0.9575083143$	0.315051
	Raiz	$\ln(Y) = 0.007985965111 * X + 0.3275933562$	0.275981
Esteva	Flor	$\ln(Y) = 0.009290573322 * X - 0.947244429$	0.71775
	Folha	$\ln(Y) = 0.009086182804 * X + 0.4573192891$	0.721237
	Caule	$\ln(Y) = 0.01011348987 * X - 0.9957863547$	0.447206
	Raiz	$\ln(Y) = 0.01639582532 * X - 0.4451498838$	0.690802

Cr		Equação	R ²
Alfazema	Flor	$\ln(Y) = 0.003483292834 * X + 1.957600623$	0.341954
	Folha	$\ln(Y) = 0.003170199533 * X + 2.187966274$	0.352098
	Caule	$\ln(Y) = 0.004719736384 * X + 1.224527265$	0.759176
	Raiz	$\ln(Y) = 0.003722438645 * X + 2.273009931$	0.317327
Tomilho	Flor	$\ln(Y) = 0.003582889041 * X + 1.525761007$	0.545173
	Folha	$\ln(Y) = 0.002701312812 * X + 2.573027511$	0.187504
	Caule	$\ln(Y) = 0.002997054586 * X + 1.382380491$	0.295134
	Raiz	$\ln(Y) = 0.0009206604721 * X + 2.189731233$	0.0744422
Esteva	Flor	$\ln(Y) = 0.004666307213 * X + 0.04721236303$	0.864237
	Folha	$\ln(Y) = 0.003557237157 * X + 1.469513984$	0.548046
	Caule	$\ln(Y) = 0.001855568634 * X + 1.713810626$	0.255516
	Raiz	$\ln(Y) = 0.003984046192 * X + 1.473186461$	0.627438

Ni		Equação	R ²
Alfazema	Flor	$\ln(Y) = 0.003072655974 * X + 1.585702028$	0.798478
	Folha	$\ln(Y) = 0.002932827897 * X + 1.704286796$	0.801705
	Caule	$\ln(Y) = 0.004327424831 * X + 0.4664418847$	0.883648
	Raiz	$\ln(Y) = 0.004647915188 * X + 1.271621435$	0.827277
Tomilho	Flor	$\ln(Y) = 0.003395949585 * X + 1.5215246$	0.840976
	Folha	$\ln(Y) = 0.003594789941 * X + 2.00113645$	0.804951
	Caule	$\ln(Y) = 0.003588488447 * X + 1.231069043$	0.752872
	Raiz	$\ln(Y) = 0.004309091326 * X + 0.4763785796$	0.756249
Esteva	Flor	$\ln(Y) = 0.004052618055 * X - 0.2560081564$	0.620976
	Folha	$\ln(Y) = 0.00317268313 * X + 1.424696475$	0.852863
	Caule	$\ln(Y) = 0.002724207318 * X + 1.143197281$	0.772421
	Raiz	$\ln(Y) = 0.003918974909 * X + 0.8615871958$	0.815991